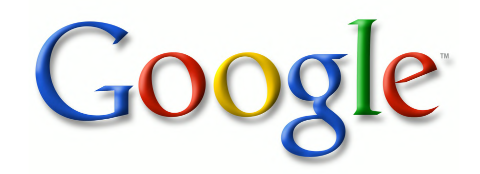
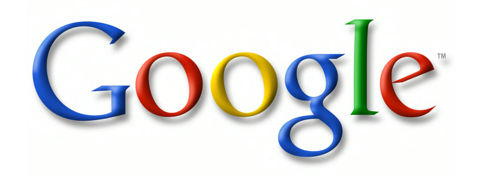
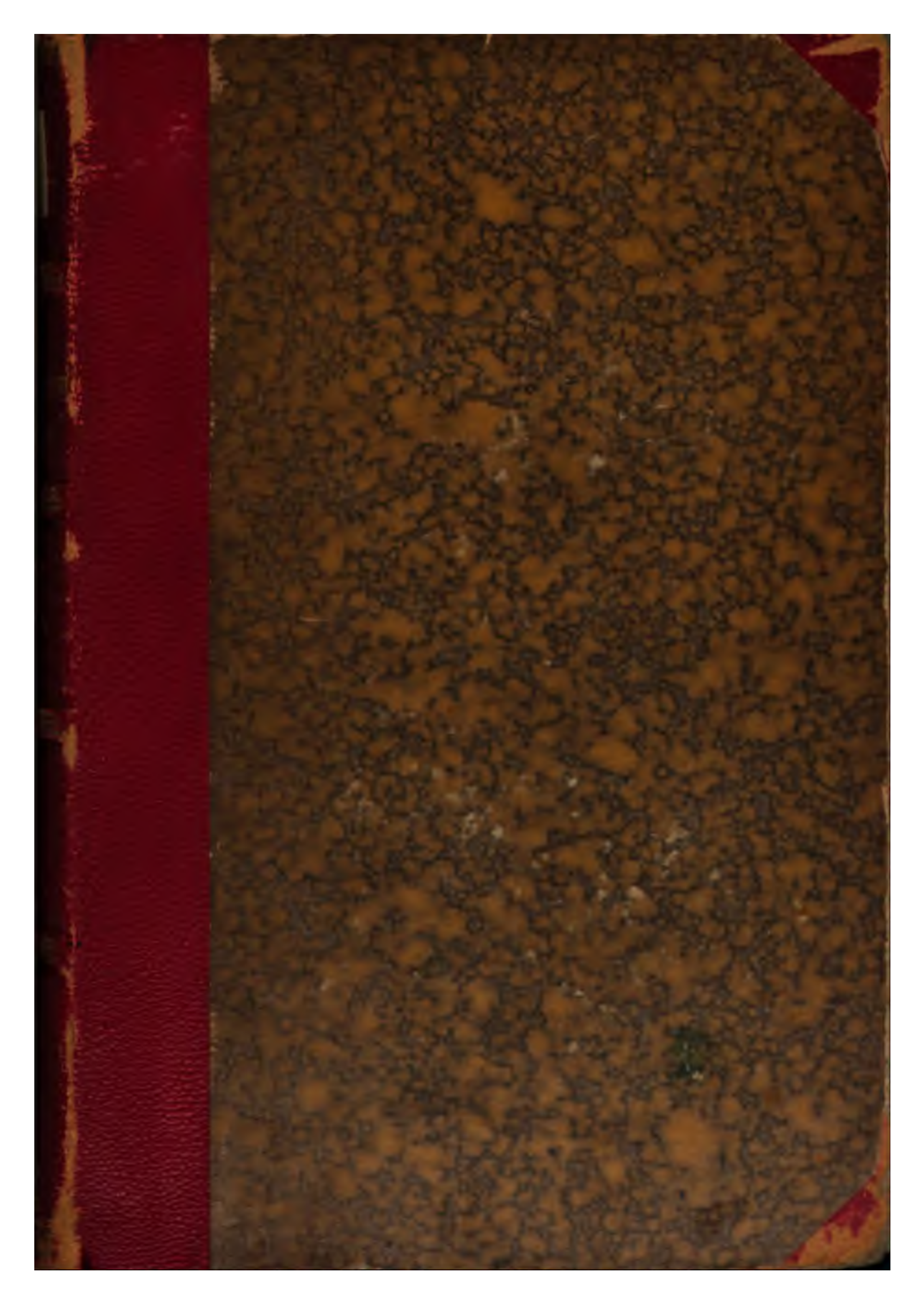







SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
CHARLES MINOT,
OF SOMERVILLE,
(Class of 1828,)
15 Sept. 1874.





DAS

CHEMISCHE LABORATORIUM

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DAS

CHEMISCHE LABORATORIUM

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

UND

DIE SEIT 1866 DARIN

AUSGEFÜHRTEN

CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE,

ordentlichem Professor der Chemie in Leipzig.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND
ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1872.

SR. MAJESTÄT

DEM

KÖNIGE JOHANN VON SACHSEN

BEI GELEGENHEIT

DES GOLDENEN EHEJUBILÄUMS

G E W I D M E T

VOM

VERFASSER.

VORWORT.

Als im Sommer 1865 meine Schrift „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg und die seit 1859 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen nebst Ansichten und Erfahrungen über die Methode des chemischen Unterrichts" eben vollendet war, erhielt ich von der Königlich Sächsischen Regierung die ehrenvolle Aufforderung, meine in Marburg begonnene akademische Thätigkeit in Leipzig fortzusetzen. Ich bin derselben um so bereitwilliger gefolgt, da mir die Herstellung eines ganz neuen Laboratoriums in sichere Aussicht gestellt war, dessen Bau zwei Jahre nachher in Angriff genommen wurde, und welches schon im Herbste 1868 eröffnet worden ist.

Getreu den Grundsätzen, welche ich in jener Schrift über die Methode des chemischen Unterrichts ausgesprochen habe, und zu denen ich mich auch heute noch bekenne, habe ich nach wie vor darauf Bedacht genommen, dass die chemischen Arbeiten, welche die Vorgeschritteneren von meinen Schülern zu ihrer Ausbildung unternehmen, thunlichst auch der Wissenschaft zu Gute kommen; und so ist aus dem hiesigen Laboratorium im Verlauf der letzten sechs Jahre eine Reihe wissenschaftlicher Experimentaluntersuchungen hervorgegangen, welche ich in vorliegender Schrift in chronologischer Folge zusammengestellt habe.

Das Interesse an den Einrichtungen des neuen Laboratoriums, welches mir seit seinem Bestehen von Nah und Fern kundgegeben ist, und wiederholte dahin zielende Aeusserungen haben mich in der Vermuthung bestärkt, dass es Manchem erwünscht sein werde, neben dem grossen Ganzen auch die Einzelnheiten der inneren Einrichtungen genauer beschrieben zu finden.

Ich habe deshalb im Einvernehmen mit dem Herrn Verleger, welcher das Werk in bekannter liberaler Weise elegant hergestellt, mit vielen Holzschnitten und zwei Steindrucktafeln ausgestattet und demselben auch drei grosse photographische Abbildungen, vom ganzen Gebäude, vom Innern des Auditoriums und eines grossen Arbeitssaales, in einer besonderen Mappe beigegeben hat, das Laboratorium und zwar sowohl die baulichen Einrichtungen desselben, wie seine sonstigen Verhältnisse gleich im Eingange ausführlich besprochen.

Diesen Darlegungen folgt noch ein Capitel über den chemischen Unterricht, worin ich, im Anschluss an ein ähnliches Capitel in meiner früheren Schrift über das Marburger Laboratorium, mehrerlei Ansichten ausgesprochen habe, welche jetzt vielleicht noch nicht allgemein begriffen und getheilt werden, von denen ich aber zuversichtlich hoffe, dass sie in nicht ferner Zeit sich Bahn brechen und zur Geltung kommen werden.

Leipzig, im November 1872.

Hermann Kolbe.

INHALTSVERZEICHNISS.

DAS LABORATORIUM.

Am Ende der südlichen Vorstadt Leipzigs in der Nähe des Bayerschen Bahnhofs, da wo die Waisenhausstrasse längs der Nordseite des Johannisthales hinläuft, sah man noch vor fünf Jahren an dieser Strasse bloss zwei Gebäude stehen, das Taubstummeninstitut und das städtische Waisenhaus.

Wer seit jener Zeit diesen Stadttheil nicht betreten hat, wird denselben heute kaum wieder erkennen. Ausser den zahlreichen Privatgebäuden am westlichen Ende jener Strasse, die wie über Nacht emporgeschossen sind, ausser dem stattlichen neuen städtischen Nicolai-Gymnasium und dem zur Aufnahme der Siechen Leipzigs neu erbauten grossen Johannisstift, welche beide sich an der Nordseite des Johannisthales erheben, ziehen zunächst die beiden zwischen dem Taubstummeninstitute und dem früheren Waisenhause errichteten Neubauten, das von Professor Ludwig eingerichtete und geleitete physiologische Institut und das neue chemische Laboratorium, die Blicke auf sich. Weiter von Westen nach Osten auf der Waisenhausstrasse fortschreitend erblickt man zunächst das ehemalige Waisenhaus im neuen Gewande und hinter demselben in langer Strecke neben einander sich hinziehend die damit in unmittelbare Verbindung gesetzten Baracken, welcher grosse Gebäudecomplex jetzt das städtische, zugleich den Universitätszwecken dienende Krankenhaus, das Jacobshospital, unter Direction der Professoren Wunderlich und Thiersch, bildet.

Hieran reiht sich noch weiter nach Osten hin das von Professor Wagner errichtete neue grosse pathologisch-anatomische Institut.

Die genannten Gebäude liegen in einer Reihe an der südlichen Seite der Waisenhausstrasse, alle aber weit genug von einander entfernt, um sich nicht Licht noch Luft zu benehmen.

An der nördlichen Seite der Strasse, in dem aus einem Complex zahlreicher kleiner Gärten bestehenden sogenannten Johannisthal, wächst in diesem Augenblicke, gerade gegenüber dem zwischen dem chemischen Laboratorium und dem Jacobshospital gelegenen freien Platze, der stattliche Neubau empor, welcher bestimmt ist, schon im nächsten Jahre das physikalische Institut, das mineralogische Cabinet und die geologischen Sammlungen aufzunehmen, wozu die Pläne von den Professoren Hankel und Zirkel entworfen sind.

Hinter diesem Gebäude weiter in das Johannisthal hinein steht schon seit längerer Zeit ganz frei und höher gelegen die nach den Plänen des Prof. Bruhns erbaute und gegenwärtig von ihm geleitete Sternwarte.

In wenigen Jahren werden noch mehrere andere Universitätsgebäude auf eben dieser nördlichen Seite der Waisenhausstrasse sich erheben, zunächst das Anatomiegebäude, wozu die Pläne nach den Angaben des Prof. His nahezu vollendet sind, und sodann die Anstalt für Geburtshülfe, welche Prof. Credé bauen wird. — In Aussicht genommen ist ferner der Bau eines Hospitals für Augenkranke, eines neuen zoologischen Instituts, einer Irrenanstalt und die Verlegung des jetzt etwas weit entfernten Botanischen Gartens in nächste Nähe der genannten anderen naturwissenschaftlichen Institute.

So entsteht hier ein grosses neues Universitätsviertel, welches alle naturwissenschaftlichen und medicinischen Institute umschliesst, und so sehen wir den grossartigen für die Entfaltung und das Aufblühen der Leipziger Universität folgeschweren Plan des früheren langjährigen, im vorigen Jahre von seinem Posten zurückgetretenen Staatsministers von Falkenstein, jetzt Minister des Königlichen Hauses, in raschem Fortgange sich entwickeln, den Plan nämlich, aus der Altstadt, wo die Universität zwar bedeutenden Grundbesitz hat, wo aber derselbe zur Aufnahme sämmtlicher Universitätsanstalten doch nicht

ausreicht, und wo, abgesehen von anderen Unzuträglichkeiten, der Lärm der dort sehr belebten Strassen ausserordentlich stört, nach und nach alle naturwissenschaftlichen und medicinischen Lehranstalten zu verlegen und in die äussere Vorstadt zu concentriren. Eben dazu wurde vom Herrn Minister von Falkenstein das grosse Johannisthal mit seiner nächsten unbebauten Umgebung ausersehen, wovon die Stadt, als Eigenthümerin, gegen Eintausch anderen, der Universität gehörenden Areals, einen grossen Theil abzutreten eingewilligt hat.

Es ist im hohen Grade erfreulich, dass der Nachfolger des Herrn von Falkenstein, der gegenwärtige Cultusminister Herr von Gerber, von lebhaftem Interesse für die Pläne seines Vorgängers erfüllt, dieselben seinerseits energisch fördert und dem Ziele näher führt.

Dass aber diese Idee so rasch verwirklicht werden konnte, hat Leipzig ganz besonders dem lebendigen Interesse zu danken, womit Se. Majestät der König Johann stets für das Gedeihen unserer Universität besorgt ist, und welches sich u. A. auch darin Kund giebt, dass Se. Majestät von Zeit zu Zeit, so noch im letzten Sommer, die Universität mit seinem Besuche beehrt, und dann mehrere Tage nach einander Stunde auf Stunde den Vorträgen der Universitätsprofessoren mit bewundernswerther Aufmerksamkeit und Ausdauer beiwohnt.

Grossen Dank zollt die Universität ausserdem den Ständekammern Sachsens für die verständnissvolle Bereitwilligkeit, womit dieselben die zur Erbauung und Einrichtung aller jener Universitätsinstitute erforderlichen sehr beträchtlichen Geldmittel dem Herrn Minister zur Verfügung stellen.

Unter so glücklichen Umständen kann es nicht Wunder nehmen, dass die Universität Leipzig rasch aufblüht, und sich im Verlauf weniger Jahre zu einer der ersten und angesehensten Hochschulen Deutschlands erhoben hat.

Von den aufgezählten Universitätsneubauten wurde das chemische Laboratorium zuerst in Angriff genommen, im Herbst 1867, und war schon im Herbst 1868 vollendet. Es liegt gerade der Stelle gegenüber, wo die aus der Johannisvorstadt heraufkommende Thalstrasse in die Waisenhausstrasse einmündet, und bedeckt daselbst auf dem 70 Meter breiten und 72 Meter tiefen, also etwa 5040 Quadratmeter grossen Grundstücke einen

Flächenraum von circa 2330 Quadratmeter. Den übrigen Flächenraum nehmen die zwei Höfe und der rings um das Gebäude sich herumziehende Garten ein.

Ein Blick auf die Grundrisse vom Parterre und der Etage (Tafel I. und II.) zeigt, dass bei Entwerfung des Planes auf symmetrische Gruppirung der Gebäudetheile, und (mit Ausnahme der Hauptfaçade) auf architektonische Harmonie im Allgemeinen weniger Gewicht gelegt worden ist, als auf das praktische Bedürfniss. Insbesondere war mein Streben auf Erzielung von möglichst viel Licht für alle Räume gerichtet, und das hat veranlasst, dass an verschiedenen Stellen Gebäudetheile vorspringen und mit einander Winkel bilden, welche der Architekt allein gewiss vermieden haben würde. Ich habe dabei das Glück gehabt, in dem Architekten Herrn Zocher, welcher nach meinen Angaben die Pläne entwarf, einen Mann schätzen zu lernen, welcher mit bei den Herren Architekten nicht häufigen Bereitwilligkeit, wo immer es anging, seine künstlerischen Intentionen meinen mehr auf das Praktische gerichteten Wünschen nachstellte.

Das Gebäude entbehrt darum aber keineswegs des stattlichen Ansehens, wie ein Blick auf die eine der in einer Mappe diesem Werke beigegebenen Photographien lehrt, welche die Hauptfaçade des Gebäudes und zugleich die Façade des Seitenbaues sehen lässt.

Dasselbe ist mit hellem Souterrain, hohem Parterre und der Etage, massiv aus gebrannten Steinen gebaut, und trägt ein flaches Dach von sogenanntem Holzcement. Es besteht aus mehreren Theilen, dem mit der Front nach der Waisenhausstrasse gerichteten Vorderbau, einem an seiner Ostseite rechtwinklich darauf stossenden langen Flügel, und zwei von letzterem rechts sich abzweigende, mit dem Vordergebäude parallel laufende Flügel, welche westlich durch den zum Auditorium bestimmten Seitenbau mit einander communiciren. — Jedes dieser Gebäudetheile hat seine besondere Bestimmung.

Das Vordergebäude. — Die westliche Hälfte desselben vom Keller zum Dach dient dem Institutsdirector zur Wohnung. Die andere Hälfte hat im Souterrain die Wohnung des Hausmannes, im Parterre die Wohnzimmer von drei Assistenten nebst einem kleinen Hörsaal für etwa 60 Zuhörer; in der Etage ein grosses Zimmer zu eudiometrischen Arbeiten,

ein anderes zu Spectral- und photometrischen Versuchen, ein drittes zur Beherbergung physikalisch-chemischer Apparate und das Privatlaboratorium des Directors mit anstossendem Sprech- und Waagezimmer.

Der anstossende lange Flügel enthält, in der Etage und dem Parterre, zusammen sechs grosse Arbeitssäle für 130 Praktikanten nebst zwei Glashallen und einem oben offenen freien Raum zum Arbeiten im Sonnenlichte mit Gas- und Wasserleitung, ferner je einen Raum für Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas, zwei Arbeitszimmer für Assistenten und zwei kleine Vorrathsräume. — Im Souterrain liegen drei den darüber befindlichen Arbeitssälen correspondirende gewölbte Räume; der eine derselben enthält ein grosses Waarenlager, aus welchem sowohl das Laboratorium wie auch die Praktikanten ihre chemischen Utensilien entnehmen; der andere beherbergt die grossen Säure- und diverse andere Vorräthe des Laboratoriums, der dritte ist zu einem Laboratorium eingerichtet mit Glühofen, eingemauertem grossen kupfernen Kessel, und Condensationsvorrichtung für Wasserdämpfe zur Gewinnung des destillirten Wassers.

In eben diesem Souterrain befinden sich noch verschiedene andere kleinere Räume; in einem derselben steht der Behälter zum Aufbewahren von Eis, in einem zweiten der grosse Schwefelwasserstoffgasometer, in einem dritten wird das Schwefelwasserstoffgas entwickelt etc.

Der dem Vordergebäude parallel laufende kürzere Mittelbau umschliesst das grosse Treppenhaus nebst den Zugängen zu den Laboratoriumssälen und zum Auditorium, zwei Waagenzimmer, deren eines zugleich die Bibliothek enthält, Zimmer zur Ausführung organischer Verbrennungsanalysen, eines zum Ueberhitzen von Flüssigkeiten in hermetisch verschlossenen Röhren, ein anderes für die Luftpumpen, ferner eine Werkstatt, Vorrathszimmer, Waterclosets etc., und im Souterrain zwei Dampfkessel nebst Kohlenkeller und diversen anderen Kellerräumen.

Der mit diesem Mittelbau wiederum parallel laufende dahinter liegende Flügel, welcher nur Parterreräume besitzt, enthält einen langen Saal mit den Sammlungen für die chemischen Vorlesungen, ein Zimmer zur Beherbergung

des grossen Sauerstoffgasometers, des Wassertrommelgebläses, einer starken galvanischen Batterie etc., sodann das Zimmer zu den Vorbereitungen für die Experimentalvorlesungen. Hieran schliesst sich unmittelbar das diesen Flügel mit dem Mittelbau verbindende

Grosse Auditorium mit Garderobezimmer, welches für etwa 160 Zuhörer bequeme Sitzplätze hat, und von zwei Seiten durch acht grosse Fenster eine Fülle von Licht bekommt.

Alle Räume des Laboratoriums, mit Ausnahme der bewohnten Zimmer, werden mit Wasserdampf geheizt (vergl. S. 445).

Vor Feststellung der Baupläne musste die Frage entschieden sein, wie viele Arbeitsplätze für die Praktikanten geschaffen werden sollten. Da im alten Laboratorium während der Jahre 1866 und 1867 durchschnittlich gegen 70 Praktikanten arbeiteten, glaubte ich in Voraussicht einiger Steigerung der Frequenz vorschlagen zu dürfen, das neue Laboratorium mit hundert Arbeitsplätzen auszustatten. Dieser Vorschlag wurde höhern Ortes genehmigt, aber der Herr Minister von Falkenstein, welcher geahnt zu haben scheint, dass das Studium der Chemie von Jahr zu Jahr an Umfang gewinnt, stellte an mich zugleich das Verlangen, ich solle den ganzen Bau von vornherein gleich so projectiren, dass später ohne Um- oder Anbau nöthigen Falls leicht noch eine grössere Anzahl Arbeitsplätze hergerichtet werden könnten.

Ich läugne nicht, dass ich jene Voraussicht des Herrn Ministers damals für etwas sanguinisch hielt, und bin deshalb der gemachten Auflage in einer Weise nachgekommen, dass selbst der mit dem Ausbau eines Laboratoriums Vertraute nur schwer die Absicht erkennen und mir höchstens den Vorwurf machen konnte, es sei der geschaffene Raum nicht gehörig ausgenutzt.

Die Voraussicht des Herrn von Falkenstein hat sich inzwischen in überraschender Weise als richtig erwiesen. Wie die Frequenz der ganzen Universität Leipzig seit 1865 von Jahr zu Jahr zugenommen hat in dem Maasse, dass die Zahl der Studirenden vom Sommer 1865 bis zum Sommer 1872 von 1000 auf mehr als 2300 gestiegen ist, so ist auch der Zudrang zu den chemischen Laboratorien der Universität immer grösser geworden.

Schon vor Jahresfrist waren jene 100 Arbeitsplätze nicht mehr ausreichend und obschon ich denselben im Auftrage des Ministeriums unlängst noch 30 neue hinzufügte, musste ich, gleich als ob mit dem Angebot die Nachfrage zunähme, die Erfahrung machen, dass jetzt auch die 130 Plätze nicht genügen. Es hat mir leid gethan, eben jetzt schon für das bevorstehende Wintersemester mehr als 30 Anmeldungen für das Laboratorium ablehnend beantworten zu müssen.

Demnach ist das Leipziger Laboratorium weitaus das grösste in Deutschland; es enthält gerade so viele Arbeitsplätze für die chemischen Praktikanten, wie die beiden neuen grossen Laboratorien in Berlin und Bonn zusammengenommen, ohne jedoch einen auch nur annähernd zu vergleichenden Kostenaufwand verursacht zu haben [1]).

Wer die Laboratoriumsräume durchschreitet, ist überrascht von der Fülle des Lichtes, welche alle Zimmer, insbesondere aber die chemischen Arbeitssäle und das Auditorium besitzen. In diese fällt das Licht durch sehr breite hohe Fenster von zwei Seiten ein, und da die Arbeitstische für die Praktikanten nicht zwischen zwei einander gegenüberliegende Fenster, sondern zwischen zwei gegenüberstehende breite Wandpfeiler postirt sind, so geht auch für sie kein Licht verloren.

Nichts ist leichter, als einen Saal auszustatten, welcher zum Arbeitszimmer für nur wenige chemische Praktikanten bestimmt ist. Wo aber Viele zusammen arbeiten sollen, bedarf die Einrichtung einer sorgfältigen Ueberlegung. Man hat von vornherein darauf Bedacht zu nehmen, dass die Praktikanten mit ihrem Platze nicht zu sehr beengt sind, und sich nicht im Wege stehen, also dafür Sorge zu tragen, dass die benachbarten Plätze nicht zu klein sind und dass die einzelnen Tische nicht zu dicht hinter einander stehen. Es ist ferner von Wichtigkeit, dass Jeder die Utensilien, welche beständig

---

[1]) Das neue Laboratorium in Bonn mit 60 Arbeitsplätzen, hat exclusive der innern Ausstattung mit chemischen Apparaten und Utensilien, über 120 000 Thlr., und das Berliner Laboratorium mit 70 Plätzen, ebenfalls ohne innere Einrichtung, 200 000 Thlr. gekostet. Das Leipziger Laboratorium hat inclusive der innern Ausstattung auch aller chemischen Apparate und Utensilien, einen Kostenaufwand von nicht ganz 100 000 Thlr. verursacht.

gebraucht werden, auch fliessendes Wasser, in nächster Nähe habe, damit störendes häufiges Hin- und Hergehen möglichst vermieden wird. Andererseits ist der Jedem inne wohnende Bequemlichkeitssinn in Rechnung zu ziehen, und mit Rücksicht darauf Sorge zu tragen, dass in nächster Nähe jedes Arbeitstisches sich ein mit gutem Abzug versehener Raum findet, in welchem flüchtige übelriechende oder lästige Dämpfe bildende Körper behandelt werden. Ohne Darbietung dieser Bequemlichkeit wird man die Atmosphäre solcher Arbeitssäle häufig mit Dämpfen und Dunst erfüllt finden, weil es Manchem unbequem ist, die betreffenden kleinen, oft nur wenige Augenblicke währenden Operationen an einem entferntern Orte vorzunehmen, und er sie deshalb lieber im offenen Raume auf seinem Platze ausführt. Wer lange ein Laboratorium geleitet hat, weiss, dass Einzelne selbst da, wo bis zum Dampfzuge nur wenige Schritte zu thun sind, trotz wiederholter Mahnungen gar schwer dahin zu bringen sind, gewissenhaft diese Dampfzüge zu benutzen.

Trotz der besten Ventilationsvorrichtungen würde in einem Saale, wo Viele gleichzeitig arbeiten, die Atmosphäre doch nicht rein zu halten sein, wenn darin alle chemischen Operationen vorgenommen werden sollten, welche, wie grössere Destillationen, Entbindung von Salzsäuregas oder von Chlor, Arbeiten mit Chlorphosphor, Brom, Schwefelwasserstoff etc., beständig vorkommen. Für diese und andere Operationen müssen besondere gut ventilirte Räume vorhanden sein, in welchen zeitweilig eben nur diejenigen verweilen, welche gerade darin beschäftigt sind, so dass, wenn durch eines Einzelnen Unachtsamkeit oder durch einen Zufall in dem Raume irrespirabele Dämpfe sich verbreiten, darunter nicht zugleich alle Anderen zu leiden haben.

Mit Rücksicht auf jenes Bedürfniss ist zwischen je zwei Arbeitssälen, nämlich denjenigen, worin die Praktikanten ihre Arbeitsplätze haben, ein Saal gelegt, welcher eben zur Ausführung grösserer chemischer Operationen bestimmt ist, und zu welchem man nicht unmittelbar aus den Arbeitssälen selbst, sondern aus einem beide verbindenden Gange eintritt. Diese Anordnung und Vertheilung der Räume ist deutlich auf den anhängenden Tafeln I. und II. zu erkennen. Die Räume *A* und *A'*, durch den Gang *a* - - *a* mit einander verbunden, enthalten die Arbeitstische der Praktikanten, der Saal *B*, in welchen man

von dem Gange *a* - - *a* eintritt, ist der zu grösseren Operationen bestimmte Arbeitsraum. In demselben stehen ausser verschiedenen grösseren und kleineren Dampfzügen und einem grossen Spültrog mit fliessendem warmen und kalten Wasser zwei 1,25^{m} breite und je 5^{m} lange Arbeitstische, mit zahlreichen Gas- und Wasserhähnen, Vorrichtungen zum Ablaufen des Wassers und mit Wasserdampfleitung versehen. Schädliche Dämpfe oder Gase, welche sich bei den auf diesen Tischen auszuführenden Operationen entwickeln können, werden in die am Ende jedes Tisches stehenden Dampfzüge mit Schiebfenstern geleitet und von diesen vollständig aufgesogen.

Dieser Saal communicirt im Parterre wie in der Etage durch eine Thür mit dem kleineren Zimmer *E*, welches mit Absicht nur diesen einen Zugang hat, und welches ausschliesslich für Entwicklungen von Schwefelwasserstoff bestimmt ist. Nur in diesem Zimmer darf überhaupt mit Schwefelwasserstoff operirt werden; dadurch wird erreicht, dass man im ganzen übrigen Laboratorium nichts von dem leidigen Schwefelwasserstoffgeruch bemerkt. Die Einrichtung dieses Zimmers, und die einfache Art, selbst diesen kleinen Raum von Schwefelwasserstoff rein zu halten, ist S. 447 ff. ausführlich beschrieben.

Wie schon oben bemerkt, liegen die Arbeitssäle mit den zugehörenden anderen Räumen, welche durchweg 4,8^{m} hoch sind, im Parterre und in der Etage über einander. Die Vertheilung der Praktikanten in diesen Räumen geschieht in der Weise, dass im Parterre die Anfänger, oben die weiter Vorgeschrittenen arbeiten.

Da die Zahl der Anfänger, wie wohl überall, immer grösser ist, als die der schon Erfahrenern, und da erstere zu ihren meist einfacheren chemischen Versuchen weniger Platz nöthig haben, als diese, so konnte bei sonst gleicher Grösse der correspondirenden Arbeitssäle in den für die Anfänger bestimmten Parterreräumen eine grössere Anzahl von Arbeitstischen eingestellt werden, als oben thunlich schien.

So enthalten die beiden Säle *A* und *A'* im Parterre (Tafel I.) zusammen 74 Arbeitsplätze, und zwar der grössere *A* deren 42, der kleinere *A'* 32; in den entsprechenden oberen

Sälen finden sich im Ganzen 56 Arbeitsplätze, nämlich 32 im grossen Saale *A* und 24 im kleineren Saale *A'*.

Diese vier Arbeitssäle haben im Uebrigen fast ganz gleiche Einrichtungen. Ich beschränke mich deshalb auf die Beschreibung des einen obern Saales *A* (Tafel II.), von dessen Innerm die in der beigegebenen Mappe liegende Photographie ein schönes Bild giebt.

Man sieht auf diesem Bilde in dem Saale sechs grosse Arbeitstische mit Aufsätzen stehen, durch deren Mitte je eine eiserne Tragsäule hindurch geht. Jeder dieser Tische hat vier Arbeitsplätze, zwei neben einander auf der Vorder- und zwei auf der Rückseite. Auch die Aufsätze enthalten je vier Abtheilungen für die gewöhnlichen Reagensgläser, so dass jeder Praktikant von diesen Gläsern einen besondern numerirten Satz vor sich stehen hat. Die Gläser eines jeden Satzes führen am Fuss eingebrannt wie auch auf dem Glasstopfen die gleiche Nummer und zwar die Nummer des betreffenden Arbeitsplatzes. Ausserdem sind auf jedem dieser Gläser unter der Nummer am Fuss wie am Stopfen fortlaufende Buchstaben eingebrannt, so dass man jederzeit weiss, wohin ein verlegter Stopfen oder Glas resp. beide zusammen gehören.

Die Arbeitstische sind 2,8^{m} lang und 1,4^{m} breit, mithin hat jeder der vier Plätze dieses Tisches 1,4^{m} Länge und 0,7^{m} Tiefe. Sie stehen in der Längsrichtung 2,1^{m} weit von einander ab, der mittlere Durchgang ist 1,8^{m} breit. Diesem letztern parallel laufen längs der Fensterwände, zwischen diesen und den Tischen ebenfalls Gänge von 1,2^{m} Breite, so dass jeder Tisch nach allen Seiten hin frei steht.

Die Mauern der zwischen den acht Fenstern stehenden 1,7^{m} breiten Wände führen in der Höhe der Tische Nischen von 0,56^{m} Breite und vorn von 0,6^{m} Höhe. Dieselben sind inwendig seitlich mit weissen Fliesen ausgekleidet, haben unten eine Platte von englischem Schiefer, und aus demselben Material eine nach hinten so schräg aufsteigende Deckplatte, dass diese Nischen hinten 0,85^{m} Höhe besitzen. Dicht unter der Deckplatte mündet der bis über das Dach hinausgehende, mit glasirten Thonröhren ausgefütterte, in die 0,6^{m} dicken Fensterwände eingemauerte Canal, welcher ausserordentliche Zugkraft übt, zumal wenn darin eine Gasflamme brennt. Etwa 0,2^{m}

vorspringend steht vor der Nische ein hoher hölzerner Schrank mit einem Ausschnitt von der Breite und vordern Höhe der Nische, und mit Glasschiebfenster, ausserdem mit zwei schmalen hohen Seitenfenstern. Die den Boden der Nische deckende Schieferplatte ragt 0,2^{m} aus der Mauer hervor und passt genau in den Vorsatz mit Glasschiebfenster.

Ausser diesen kleinen Dampfzügen besitzt der Saal noch einen von grösserer Dimension *i* (Tafel II.), daneben ein grosses mit Gas geheiztes Sandbad *k*, beide mit vorgesetzter Holzwand und Glasschiebfenstern versehen, auf der andern Seite links zwei Wasserdampfbäder *ll*. Jedes derselben hat, ebenfalls hinter Glasschiebfenstern, einen oben mit runden Ausschnitten von verschiedenen Dimensionen versehenen flachen kupfernen Kasten, in welchen beim Oeffnen des Hahns durch ein viele kleine Löcher führendes kleines diametral hindurchgehendes Kupferrohr Wasserdampf aus dem im Souterrain liegenden Dampfkessel einströmt. Das condensirte Wasser fliesst in die gewöhnliche Leitung ab. Auf jedem dieser Dampfbäder haben 10 bis 12 Schalen mit abzudampfenden Flüssigkeiten Platz. Die jeweilig unbenutzten Oeffnungen bleiben mit einem passenden Deckel verschlossen. *m*, *n* (Tafel II.) sind die grossen Ventilationscanäle, wovon der eine *m* die reine Luft von aussen zuführt, und der andere *n* die Luft aus dem Zimmer aufsaugt. Diese einfache Ventilationsvorrichtung, welche in keinem Laboratorium fehlen dürfte, und welche sich in ausgezeichnetem Grade gut bewährt hat, findet sich ausführlich S. 441 ff. beschrieben.

Der ganze Arbeitssaal wird mit vier an beiden Seiten der beiden Eingänge postirten runden eisernen Dampföfen geheizt. Die auf der photographischen Abbildung dieses Saales sichtbare mitten unter und längs der Decke hinlaufende eiserne Röhre mit den verschiedenen Zweigröhren leitet den Wasserdampf aus dem Dampfkessel zu den einzelnen Oefen, die man nach Belieben öffnen oder schliessen kann. Das darin condensirte Wasser fliesst durch eine besondere Leitung in den Kessel zurück.

Diese wenig Platz wegnehmenden vier Oefen von 1,75^{m} Höhe und 0,5^{m} Durchmesser heizen den Saal selbst bei strenger Kälte vollkommen gut, obschon die grossen acht Fenster auch im Winter ohne Doppelfenster bleiben. Bei der im Winter $18^{70}/_{71}$ herrschenden, mehrmals —25^{0}.C. erreichenden Kälte

wurde mit dieser Heizung die Zimmerwärme Tags über auf mindestens 17° C. erhalten. Bei mässiger Kälte genügen meist schon zwei Oefen. Wie S. 445 erwähnt, werden im Laboratorium 30 Zimmer mit 46 solcher Oefen geheizt, die weiter keiner Wartung bedürfen, als dass von Zeit zu Zeit die Ventile und Hähne nachgesehen werden.

Die Röhren, welche Gas und Wasser zuleiten, eben so die Ableitungsröhren für das gebrauchte Wasser liegen unter dem Fussboden in besonderen Canälen, welche durch leicht aufzunehmende hölzerne Tafeln zugängig sind.

Der eben beschriebene Saal war anfänglich für 24 Praktikanten mit eben so viel Plätzen an den sechs grossen Arbeitstischen bestimmt. Es sind hernach noch acht weitere Arbeitsplätze darin hergerichtet, nämlich sechs zwischen den Fensterpfeilern und zwei an der Rückwand. Auch an diesen neuen Plätzen hat Jeder seinen Gashahn und seine Repositur mit dem nöthigen Satz Reagensgläser.

Einer der grossen Arbeitstische findet sich beistehend abgebildet. Derselbe ist mit der 0,06 m übergreifenden, 0,03 m starken eichenen Tischplatte 0,97 m hoch. Jeder Platz hat unten einen durch zwei Thüren verschliessbaren Schrank und darüber dicht unter der Tischplatte zwei Schiebladen. Die beiden Thüren wie die zwei Schiebladen haben einen einfachen Verschluss durch ein ⊥ förmiges Messingstück, welches, wenn es um circa 30° gedreht wird, mit zwei Armen die Schiebladen und mit dem dritten die über die andere greifende Flügelthür festhält. Durch Einhängen eines kleinen Messingschlösschens in zwei über einander liegende Oesen, von denen eines an der einen Schieblade, das andere an dem einen Arm des Messingstückes sitzt, ist Alles auf einmal zu schliessen.

Jeder Platz hat zwei Gashähne, einen rechts, den andern links, und in der Mitte die schon zuvor besprochene Repositur mit den Reagensgläsern, oben mit einem kleinen Aufsatz, welcher vorn eine Karte mit dem Namen des Platzinhabers und darüber ein festes kleines Schild mit der Platznummer trägt.

An den beiden schmäleren Enden des Tisches liegt auf einer aus Cement geformten Halbschale lose ein leicht abzuhebendes Porzellansiebbecken mit ziemlich hoch hinaufragender Rückwand. Darüber sitzen drei aus einem kleinen Postament

von Holz hervortretende Wasserhähne, von denen der mittlere grössere zum Reinigen der Gefässe etc. bestimmt ist, die beiden anderen zum Speisen der Kühlröhren Verwendung finden können, wenn einmal auf dem Arbeitsplatze kleine Destillationen vorgenommen werden.

Die cementene Schale ist inwendig mit einer Schale von starkem Blei ausgefüttert, an deren tiefster Stelle eine zum Ab-



laufen des durch das Porzellansieb einlaufenden Wassers bestimmte Bleiröhre eingelöthet ist, jedoch so, dass dieselbe innerhalb der Bleischale noch 0,08 m über den Boden derselben hervorragt. Von dem einfliessenden Wasser muss deshalb immer ein Theil etwa 0,08 m hoch in dem Bleigefässe stehen bleiben. Diese Einrichtung ist deshalb getroffen, damit, wenn einmal aus Ver-

sehen starke Salpetersäure eingegossen wird, diese mit dem in dem Becken stehenden Wasser sich gleich verdünnt, und so weniger leicht das Metall oxydirt, auch damit die durch Zusammenkommen verschiedener Flüssigkeiten sich bildenden Niederschläge sich grösstentheils in dem Becken absetzen, die deshalb wöchentlich zu reinigen sind. Dadurch wird wesentlich der Gefahr vorgebeugt, dass das nicht sehr weite, mehrere Meter lange bleierne Abflussrohr sich verstopfe.

Unter dem Ablaufbecken ist der Fussboden in der ganzen Seitenbreite des Tisches mit einem halbkreisförmigen Zinkblech belegt, welches auswärts einen dicken, etwa $0{,}01^m$ hohen Rand hat. Dieses Blech ist bestimmt, verspritztes oder übergelaufenes Wasser zurück- und dadurch den übrigen Fussboden rein zu halten.

Zur Aufnahme fester Substanzen, wie Papier, Schwefelhölzer, starke Niederschläge etc., dient ein irdener Topf, welcher zwischen je zwei Arbeitsplätzen in einem durch eine Thür verschliessbaren schmalen Behälter steht. Ueber dieser Thür zwischen den Schiebladen von je zwei Arbeitsplätzen und in der Höhe der Schiebladen liegt eine Oeffnung zu einem Raum, welcher an den beiden Seiten und hinten derartig mit Bleiplatten ausgefüttert ist, dass Alles, was vorn durch die Oeffnung hineingeworfen wird, keinen andern Ausweg findet, als nach unten, wo dicht über dem Thongefässe eine zweite Oeffnung gelassen ist.

Die grosse Wichtigkeit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe für mancherlei chemische Arbeiten, mit deren Construction mich Bunsen bekannt machte, als der Bau des hiesigen Laboratoriums nahezu vollendet war, liess mich erwägen, ob und wie es sich einrichten lasse, diese Vorrichtung unmittelbar auf den Arbeitstischen der Praktikanten noch nachträglich anzubringen. Die Aufgabe war schnell und ohne Schwierigkeit gelöst. Die mitten durch die Arbeitstische hindurchgehenden eisernen Tragpfeiler stehen in einer Linie über eben solchen eisernen Säulen, welche die Decke des Parterresaales halten, und unter diesen stehen wieder solche, welche das Kellergewölbe stützen.

Diese über einander stehenden Säulen sind, als wären sie gerade zu dem Zwecke mitten in die Tische gestellt, das einfachste und solideste Mittel, um daran die gegen 12 Meter

vertical niedergehenden Bleiröhren zu befestigen, in welchen das Wasser der Bunsen'schen Wasserluftpumpe hinabfällt.

Um dieses zu effectuiren, war nur noch nöthig, dicht neben den Pfeilern ein paar 2 Centimeter weite Löcher von der Etage zum Parterre und von diesem in das Souterrain zu bohren, durch welche die Bleiröhren hinabgesenkt wurden, diese selbst an die Säulen zu befestigen und unter dem Boden des Souterrains einen kleinen Canal durch die Mauer hindurch nach aussen zu bahnen, in welchem die Enden der Röhren liegen, um aussen in der Tiefe in einen leeren Brunnen auszumünden, wo das einfliessende Wasser im Sande verläuft.

Die eigentliche Wasserluftpumpe ist auf die Scheidewand festgeschraubt, welche je zwei neben einander liegende Reposituren der Arbeitsplätze von einander trennt, und hinter welcher jedesmal der eben erwähnte eiserne Träger hinabgeht.

So haben in den oberen Arbeitssälen immer je zwei neben einander stehende Praktikanten eine solche Wasserluftpumpe zum gemeinsamen Gebrauch. Das Laboratorium besitzt deren im Ganzen sechsundzwanzig, nämlich zwanzig in den beiden oberen Sälen, zwei im Privatlaboratorium des Institutsdirectors, eine im Arbeitszimmer der Assistenten, zwei in dem zum Evacuiren von Glasglocken bestimmten besondern Raum *I* (Tafel II.) und eine im Auditorium.

Bei der gegen 12 Meter betragenden Fallhöhe des Wassers von den Räumen der Etage bis zur Tiefe des Kellers erzielt man mit diesen Wasserluftpumpen ein Vacuum, so weit die Tension des Wasserdampfes es gestattet, vollkommen ausreichend für unsere gewöhnlichen chemischen Zwecke. Seit Herstellung dieser Wasserluftpumpen ist die vorzügliche grosse metallene Luftpumpe, welche das Laboratorium noch von früher her besitzt, nicht einmal wieder in Gebrauch genommen.

Für die in den unteren Sälen arbeitenden Anfänger habe ich keine solche Pumpen herstellen lassen, theils deshalb nicht, weil sie überhaupt nur selten davon Gebrauch zu machen haben, theils auch aus dem Grunde, weil gar Viele derselben, z. B. die Pharmaceuten, in ihren meist in Parterrelocalen liegenden Officinen und Laboratorien später sich derartige Vorrichtungen nur schwer herstellen können, und weil ich es nicht für gut halte, dass sie sich während ihrer Studienzeit an Be-

nutzung von Apparaten gewöhnen, welche sie später nicht haben können und dann sehr entbehren würden.

Zu solchen chemischen Operationen, bei denen sich die Verbreitung starker und unangenehmer Gerüche nicht immer gut vermeiden lässt, ist die an den kleineren der oberen Arbeitssäle stossende Glashalle *C* bestimmt, mit einem leicht zu hebenden Dachfenster, sechs grossen um eine in ihrer Mitte horizontal liegenden Achse beweglichen und darum durch einen Stoss leicht ganz zu öffnenden Fenstern und einer ins Freie auf die zum Arbeiten im Sonnenlichte bestimmte Altane *D* führenden Thür. Durch diese vielen Oeffnungen kann man jederzeit einen tüchtigen Luftstrom durch die Glashalle hindurchgehen lassen, und damit lästige Dämpfe schnell entfernen.

Ausser einem in der Mitte stehenden grossen Experimentirtische läuft längs der beiden langen Fensterwände ein breiter Steintisch hin, über welchem Gas- und Wasserhähne in reichlicher Anzahl angebracht sind und welcher zugleich an verschiedenen Stellen Oeffnungen zum Ablauf des gebrauchten Wassers enthält.

Der untere Theil der Fenster, etwa 0,8^{m} hoch über dem Steintische, kann nicht, wie die dicht darüber liegenden, um ihre Horizontalachse drehbaren Flügel geöffnet werden, und zwar deshalb, damit nicht die auf dem Steintische brennenden Gasflammen vom Zugwinde getroffen werden. Auch dieser Raum ist im Winter durch Wasserdampf heizbar. — Sein mit Asphalt belegter Boden ist so geneigt, dass alles etwa überlaufende Wasser an einer Stelle zusammenfliesst und von hier sich in das allgemeine Ableitungsrohr ergiesst. Damit von dem oft nassen Asphaltboden durch das Hin- und Hergehen der Schmutz nicht in den angrenzenden Arbeitssaal übertragen werde, ist ein Holzleistenboden darüber gelegt.

Ein ähnlicher grosser eichener Experimentirtisch wie in der Glashalle steht auch auf der angrenzenden ebenfalls mit schwach geneigtem Asphaltboden versehenen Altane, welche zum Arbeiten ganz im Freien, speciell zum Experimentiren im Sonnenlichte bestimmt und deshalb auch mit Gas- und Wasserhähnen garnirt ist.

Das Arbeitszimmer zweier Assistenten *F*, Tafel II, ist so gelegen, dass dasselbe in unmittelbarer Verbindung mit dem

grösseren Arbeitssaale und in naher Verbindung zugleich auch mit den Sälen *A'* und *B* steht.

Von dem Gange *a - - a* führt ein bei *x* durch eine grosse Glasflügelthür abgeschlossener Corridor zum Treppenhause *M*. An diesem Corridor liegt links das durch Oberlicht erleuchtete Zimmer *G*, welches ausschliesslich zum Erhitzen hermetisch verschlossener Glasröhren in Paraffinbädern mit horizontal durchgehenden starken eisernen Röhren [1]) bestimmt und so eingerichtet ist, dass die bei den häufig vorkommenden Explosionen herausgeschleuderten Glastrümmer gegen die steinernen Wände prallen und dass die gut ziehenden Dampfzüge, unter welchen je ein solches Paraffinbad steht, die ausströmenden Dämpfe rasch aufsaugen.

Das schräg gegenüber liegende Zimmer *I* führt zwei Bunsen'sche Wasserluftpumpen, mittelst derer die Praktikanten die Glocken ihrer Luftpumpenteller evacuiren. Solche Teller mit Holzfuss und Messinghähnen stehen zum allgemeinen Gebrauch in grösserer Anzahl auf dem an der Wand angebrachten langen eichenen Tische, über welchem sich zugleich die Wasserluftpumpen befinden. Diese Teller dürfen nicht in die Arbeitssäle hinübergetragen werden, weil hier die Messingtheile derselben leicht oxydiren und dem Verderben ausgesetzt sein würden.

Da es aus gleichem Grunde nicht rathsam ist, die feinen chemischen Waagen in unmittelbare Nähe der Arbeitssäle zu bringen, so ist zum Aufstellen derselben das nicht zu nah und wiederum auch nicht zu weit von jenen Sälen abliegende Zimmer *K* gewählt, welches den Zugang aus dem Treppenhause hat. Dasselbe liegt nach Norden, ist keinerlei Erschütterungen ausgesetzt, und beherbergt vorläufig auch noch die chemische Bibliothek des Laboratoriums. Die Tische, auf welchen die Waagen stehen, ruhen auf eisernen in die massiven Wände eingelassenen Trägern.

Dicht neben dem Waagenzimmer liegt der zur Ausführung organischer Elementaranalysen bestimmte Raum *L*, gross genug, dass darin unter gut ventilirenden Dampfzügen zu glei-

[1]) Diese öldichten Bäder, Kasten aus starkem Eisenblech genietet, werden von vorzüglicher Qualität in der Fabrik des Professor Hirzel in Leipzig angefertigt.

cher Zeit fünf Verbrennungen ausgeführt werden können. In diesem Zimmer steht noch ein grosses kupfernes Gasometer für Sauerstoff, aus welchem dieses unter mässigen Druck gestellte Gas mittelst Bleiröhren an die verschiedenen steinernen Verbrennungstische geleitet wird, und zwar so, dass man den Gashahn jedesmal zur linken Hand hat. Man braucht den mit langem Hebelarm versehenen Gashahn nur behutsam zu öffnen, um das Sauerstoffgas im langsamen Strome durch das Verbrennungsrohr zu leiten.

Das im östlichen Flügel des Vordergebäudes gelegene Privatlaboratorium *N* des Institutsdirectors hat im Allgemeinen dieselben Einrichtungen wie die Arbeitssäle der Praktikanten. Der dahinter liegende Raum *O* dient als Waagen-, Sprech- und zugleich als Studirzimmer.

Das anstossende Zimmer *P* mit dem Eingange vom Corridor gehört noch zum Privatlaboratorium des Directors und ist hauptsächlich zum Ueberhitzen hermetisch verschlossener Röhren und zur Ausführung von Elementaranalysen bestimmt. Es führt ausserdem eine Badevorrichtung, deren begreiflicher Weise besonders der Chemiker sehr benöthigt ist, bestehend in einer mit fliessendem Wasser gespeisten Badewanne, worin das Wasser durch Oeffnen eines Dampfhahnes aus dem Dampfkessel mit Wasserdampf erhitzt wird.

Das zu Spectralversuchen und photometrischen Messungen wie überhaupt zu Arbeiten im Dunkeln bestimmte Zimmer *Q* hat schwarz gestrichene Wände, Decke und Fussboden, und nur ein durch hölzerne Laden lichtdicht zu schliessendes Fenster.

Das mit Vorbedacht nach Norden gelegte zu eudiometrischen Versuchen eingerichtete Zimmer *S* mit schwach geneigtem und mit Wachstuch bekleidetem Fussboden, auf welchem versprengtes oder übergegossenes Quecksilber sich an der tiefst gelegenen Stelle ansammelt, hat in den Fensternischen zwei hölzerne Tische mit Quecksilberwannen, dazwischen eine durch losen Druck der Hand jeden Augenblick in Thätigkeit zu setzende galvanische Batterie von vier Chromsäure-Zink-Kohle-Elementen, und über dieser an der Wand befestigt einen Inductionsapparat, von welchem ausgehend längs den Wänden isolirte Kupferdrähte hinlaufen, mittelst deren man zum Explodiren

von sauerstoffhaltigen Gasgemischen in den Eudiometern an jeder Stelle leicht elektrische Funken erzeugen kann.

Auch befindet sich in diesem Zimmer noch eine Vorrichtung, welche es ermöglicht, bei starker Kälte im geheizten Zimmer mit rasch wechselnder Temperatur, in kaltem Wasser den Stand der Quecksilbersäule im Eudiometer und das Gasvolumen (auch gleich nach der Explosion) abzulesen, welche Vorrichtung sich überhaupt und besonders da empfiehlt, wo man die Gasanalyse schnell zu Ende geführt haben will.

Das diesem Raume gegenüberliegende Zimmer *R* birgt die grosse metallene Luftpumpe, die Theilmaschine und verschiedene andere metallene Apparate, welche man gern aus nächster Nähe des eigentlichen Laboratoriums bringt.

Die übrigen Räume in der Etage dieses Vordergebäudes gehören zur Wohnung des Institutsdirectors.

Die Laboratoriumsräume des Parterres entsprechen im Ganzen denen der Etage, nur enthalten die beiden Arbeitssäle *A* und *A'* (Tafel I.) eine grössere Zahl von Arbeitsplätzen, wie die oberen Säle. In dem grösseren arbeiten 42, in dem kleineren 32 Praktikanten an zwar etwas kleineren, aber immer noch hinreichend grossen Plätzen.

Die dieser unteren chemischen Abtheilung zugehörende Glashalle *C* ist ebenfalls kleiner als die obere, weil der dahinter laufende nach dem Präparatensaal führende Gang nicht zu entbehren war. Der rechts von diesem Gange liegende vorn ganz offene Raum *D*, unter der zum Arbeiten im Sonnenlichte bestimmten Altane gelegen, hat noch keine bestimmte Verwendung gefunden, wird aber in Gebrauch gezogen werden, sobald die Bedürfnisse des Laboratoriums wachsen.

Im Parterre des Vordergebäudes liegt unter dem Privatlaboratorium des Institutsdirectors ein durch vier grosse Fenster erleuchtetes kleineres Auditorium *N* für gegen 60 Zuhörer, worin mehrere andere Docenten der Chemie, zum Theil unter Mitbenutzung der Sammlungen des Instituts, Vorlesungen halten.

Der kleine Raum *O*, welcher von aussen gar kein Licht erhält, und mit gutem Dampfzuge versehen ist, wird zu allen den Versuchen benutzt, wo absolute Abwesenheit des Tageslichtes gefordert wird.

Die Zimmer *PP'* sind zu Wohnungen für drei Assistenten eingerichtet. Die anderen Parterreräume *Z - - Z* rechts von der Durchfahrt *R* gehören zur Wohnung des Institutsdirectors.

Eine besondere Gruppe für sich mit verschiedenen Zugängen bildet der grosse Hörsaal *T* mit den zugehörenden Räumen, nämlich dem Garderobezimmer *S*, dem Vorbereitungszimmer *U*, dem mit Oberlicht versehenen kleineren Vorbereitungszimmer *V* und dem langen Präparatensaale *W*. Letzterer hat einen Zugang von dem kleineren Arbeitssaale (*A'*) des Parterrelaborariums und einen zweiten von dem hinteren Hofraume. In das grössere Vorbereitungszimmer gelangt man von dem Garten des Institutsdirectors aus durch die Treppe *s*; zum Hörsaal führt der Zugang für die Studirenden aus dem Treppenhause des Mittelbaues, wo sich die kleine Treppe *c* rechts von der Haupttreppe abzweigt, durch das davor liegende Garderobezimmer *S*.

Das 5,7^{m} hohe Auditorium mit 160 Sitzplätzen, von dessen Innerm die zugehörende Mappe eine photographische Abbildung enthält, hat im Wesentlichen dieselbe Einrichtung wie viele andere chemische Hörsäle. Der lange Experimentirtisch, mit Gas- und Wasserröhren, Ventilationscanälen, Dampfleitung und anderen Vorrichtungen durchsetzt, auch mit Wasser- und Quecksilberwanne, wie mit Wasserluftpumpe versehen, liegt am südlichen Ende an der tiefsten Stelle des Saales. Von ihm erheben sich treppenartig die Sitze der Zuhörer, zu denen von oben aus dem Garderobezimmer rechts und links zwei Eingänge führen.

Die Heizung des Saales geschieht wie die des Laboratoriums mit Wasserdampf, welcher zahlreiche eiserne Röhren durchströmt, die unter dem Fussboden sich verzweigen. Die erhitzte Luft dringt unter den Sitzplätzen aus passend angebrachten Oeffnungen in den Saal und erzeugt eine gleichförmige angenehme Wärme.

Zur Beleuchtung bei Abendvorlesungen dient der auf der photographischen Abbildung des Saales sichtbare grosse Gaskronleuchter, ausserdem aber und besonders zur Erleuchtung des Experimentirtisches sind drei sog. Gassonnen, unter einem Reflector horizontal brennende je 21 Gasflammen,

bestimmt, welche an Stelle der drei über dem Experimentirtische in der Zimmerdecke liegenden beweglichen Rosetten von oben herabgelassen werden können. Die Zahl der Flammen, welche auf diese Weise Abends den Hörsaal erleuchten, beträgt demnach nahezu „einhundert“.

Die Wohnung des Institutsdirectors mit den durchweg 4,1 m hohen Zimmern liegt in dem Parterre und der Etage der westlichen Hälfte des Vordergebäudes. Sie hat dazu grosse Boden- und gewölbte Kellerräume in hinreichender Anzahl, Gas- und Wasserleitung, und besitzt noch den Vorzug, dass sie nach drei Seiten hin frei liegt. Obgleich von dem eigentlichen Laboratorium, welches im Seitenflügel liegt, ziemlich entfernt und darum den Dünsten desselben äusserst wenig exponirt, bietet sie dem Director doch die Bequemlichkeit, dass er aus seinem am westlichen Ende der Etage des Vordergebäudes gelegenen Studirzimmer mit wenigen Schritten den Corridor *ff* entlang das Laboratorium erreicht.

Ein weiterer für seine Gesundheit höchst werthvoller, nicht hoch genug zu schätzender Vorzug der Wohnung besteht darin, dass ein kleiner Garten damit verbunden ist, der es ermöglicht, nach längerem Aufenthalte in der Atmosphäre des Laboratoriums reine frische Luft zu schöpfen, zumal man in denselben unmittelbar von der vor dem Gartenzimmer gelegenen Veranda gelangt.

DER CHEMISCHE UNTERRICHT.

Dass der chemische Hörsaal mit den zugehörenden Räumen, den Vorbereitungszimmern und dem Präparatensaal ein von den übrigen Theilen des ganzen Laboratoriengebäudes leicht abzuschliessendes Ganzes, gewissermaassen ein Individuum für sich bildet, ist nicht Zufall, sondern, wie anderwärts so auch hier, von vornherein bei dem Bau dieser chemischen Lehranstalt beabsichtigt. Das hat einen naturgemässen Grund.

Während die Lehrmittel, welche das Laboratorium den darin Arbeitenden darbietet, einem jeden Praktikanten zur Verfügung stehen, welcher derselben bedarf, müssen alle für die Experimentalvorlesungen im Hörsaal bestimmten Instrumente, Geräthschaften und Präparate der allgemeinen Benutzung entzogen bleiben.

Wer einmal solche Experimentalvorlesungen gehalten hat, weiss, wie wesentlich für das Gelingen der den Vortrag illustrirenden Experimente es ist, dass jeder Apparat, jeder Theil der dazu benutzten Instrumente ohne Schäden, ohne Fehl sei, er weiss, dass es oft sogar gefährlich werden kann, mit Apparaten zu experimentiren, auf deren Brauchbarkeit und Tadellosigkeit er sich nicht ganz verlassen kann.

Der docirende Professor und sein die Vorlesungsexperimente vorbereitender Assistent dürfen daher die von Jahr zu Jahr oder von Semester zu Semester wieder in Gebrauch kommenden Geräthschaften jeglicher Art in keines Andern Hände kommen lassen, am wenigsten dürfen sie den im Laboratorium arbeitenden Studirenden zugängig sein.

Aus eben diesem Grunde ist das Auditorium mit den zugehörenden Räumen so gebaut, dass ausser den Stunden, wo die Zuhörer sich im Hörsaal versammeln, Niemand jene Räume zu betreten braucht, und dass der ganze Zimmercomplex nachher abgeschlossen werden kann.

Aus demselben Grunde ist es unthunlich, dass andere Docenten den Hörsaal mit benutzen, zumal da auf dem Experimentirtisch von einer Vorlesungsstunde zur anderen in der Regel difficile Apparate auf- und zusammengestellt bleiben. — Die Professoren der Jurisprudenz, Theologie, Philologie etc., welche, wenn sie sich nach gehaltener Vorlesung vom Katheder erheben, ausser dem Schatz von Gelehrsamkeit, welchen sie den Zuhörern mitgetheilt haben und den diese dann im Kopf oder in der Mappe mit nach Hause nehmen, nichts im Auditorium zurücklassen, können dasselbe ohne jegliche Störung mit anderen Docenten theilen, nicht ebenso die Professoren, welche naturwissenschaftliche Experimentalvorlesungen halten, wo die Studirenden die Belehrung nicht nur mit dem Ohr, sondern auch mit dem Auge in sich aufnehmen.

Damit aber dennoch andere Docenten vom chemischen Institute die Möglichkeit dargeboten erhalten, darin chemische Vorlesungen zu halten, ist bei dem Bau noch auf Herstellung eines zweiten Hörsaales Bedacht genommen, welcher sich, wie oben dargelegt, im Vordergebäude befindet. Auch wird derselbe von jüngeren Docenten fleissig benutzt.

Jeder, welcher sich mit Chemie bekannt machen will, muss den halbjährigen Cyclus von Vorlesungen über anorganische Experimentalchemie hören oder eine ähnliche Schule durchmachen. Ohne diese Grundlage, ohne die Vorkenntnisse, welche jene Vorlesungen geben, kann Niemand mit Erfolg das Laboratorium besuchen.

Diese Vorlesungen sind für den Anfänger noch um so mehr unentbehrlich, weil man Chemie absolut nicht bloss aus Büchern lernen kann. Die blosse Beschreibung einer unbekannten Naturerscheinung, eines chemischen Processes oder der chemischen Eigenschaften eines Körpers, ohne dass man etwas davon zu sehen bekommt, giebt nie eine deutliche, viel eher eine falsche Vorstellung, und hat kaum mehr Werth, als wenn dem Blindgeborenen Farben geschildert werden. Wer wird sich

eine Vorstellung von der Untersalpetersäure und ihrer Bildung aus dem bekannten Salpeter machen können, wer wird die mannigfachen Vorgänge der Oxydation zu begreifen im Stande sein, welcher nicht diese Dinge und den Verlauf der Processe einmal mit Augen gesehen hat!

Trotz ihrer Wichtigkeit und Unentbehrlichkeit haben die chemischen Experimentalvorlesungen für den Chemiker doch nicht im ganzen Umfange die Bedeutung, wie etwa für den Juristen die Vorlesungen über römische Institutionen und Pandekten, oder wie für den Theologie Studirenden die Erklärung des alten Testaments. Der angehende Jurist, der Theologe, der Philologe, der Nationalökonom, auch der Philosoph (früherer Schule) kann sein Wissen auf der Grundlage, welche er durch fleissigen und aufmerksamen Besuch der akademischen Vorlesungen tüchtiger Lehrer gewinnt, am Arbeitstisch auf seiner Studirstube erweitern und sich mit Hülfe seiner Bibliothek, wenn er Talent hat, auf die Höhe der Wissenschaft erheben.

Ganz anders beim Chemiker. Auch wenn er Alles, was er in den Vorlesungen über Experimentalchemie, oder sogenannter theoretischer Chemie, oder in noch anderen chemischen Vorlesungen hörte und sah, in sich aufgenommen und so vollkommen begriffen hat, dass er befähigt ist, darüber klar zu referiren, ist er noch lange nicht im Stande, eine chemische Wahrheit aufzufinden oder zu constatiren. Es fehlt ihm dazu die Bekanntschaft mit der chemischen Untersuchungsmethode, die eigene Erfahrung.

Der Chemiker, welcher Alles gelernt hat, was man in chemischen Vorlesungen lernen kann, hat es in der Chemie etwa eben so weit gebracht, wie ein Schwimmer, welcher sich über die Kunst des Schwimmens mündlich hat unterrichten lassen, und zugleich Andere hat schwimmen sehen, er kann darum noch nicht schwimmen. Beides will geübt sein.

Diese Uebung, diese Befähigung gewinnt der Chemiker nach und nach erst im Laboratorium dadurch, dass er die Dinge, die er bisher nur gesehen und wovon er erst nur gehört hat, selbst in die Hände nimmt, und so mit den Sachen sowohl wie mit den chemischen Processen, zuletzt auch mit den wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden vertraut wird.

Man sagt mit Recht, der angehende Chemiker lernt in den

chemischen Experimentalvorlesungen das A B C der Wissenschaft, er lernt buchstabiren, höchstens lesen und schreiben. Im Laboratorium erwirbt er sich die Fähigkeit, die neue Sprache zu sprechen, in ihr zu denken, zu philosophiren.

Hierdurch ist es geboten, bei den Vorlesungen über Experimentalchemie immer das richtige Maass zu halten bezüglich dessen, was man dem Zuhörer geben darf. Eine gefährliche Klippe besteht darin, dass man den Zuhörern zu viel Material vorführt, gefährlich deshalb, weil der Zuhörer noch nicht im Stande ist, das Wichtige von dem Unwichtigen zu unterscheiden, und weil er, wenn er sich bemüht, Alles, was er gehört und gesehen hat, in sich aufzunehmen, leicht unter der Masse des seiner Meinung nach nothwendig zu bewältigenden Materials Muth und Lust verliert.

Nicht minder bedenklich ist es, die Experimente, welche doch nur dazu dienen sollen, die chemischen Lehren und die Art wie dieselben gewonnen und wie wichtige Probleme gelöst sind, gar zu mannigfach zu variiren, überhaupt zu viel zu experimentiren. Ich nenne das bedenklich, weil der Hörer durch zu viele Experimente, wie der Leser eines mit Holzschnitten überladenen chemischen Lehrbuchs, welche beide, die Experimente wie die Bilder, ja nur Illustrationen sein sollen, von der Hauptsache zu sehr abgezogen wird, und sich leicht gewöhnt, die Experimente so interessant zu finden, dass ihn Vorlesungen, wo einmal wenig oder gar nicht experimentirt wird, nicht mehr fesseln.

Endlich wird nicht gar selten darin gefehlt, dass man, die chemische Bildungsstufe des Zuhörers ausser Acht lassend, Speculationen über schwebende Fragen in die Vorträge einflechtet, die natürlich den Docenten, zumal wenn er selbst dabei Partei nimmt, höchlich interessiren, welche aber über das dermalige Fassungsvermögen des chemischen Anfängers hinausgehen.

Ich halte an dem Grundsatze fest, dass man bei den akademischen Vorträgen über Experimentalchemie sich stets den Standpunkt desjenigen zu vergegenwärtigen habe, welchem die Chemie bis dahin ganz und gar eine terra incognita war, dass man von dem unerschöpflichen thatsächlichen Material die sorgfältigste Auswahl bezüglich dessen halten soll, was man mit-

theilen will, dass man also den Hörer nicht mit einer Fülle an einander gereihter Thatsachen speise, sondern bei Mittheilung derselben immer das Hauptziel im Auge behalte, den Schüler damit zum Verständniss chemischer Vorgänge und der chemischen Gesetze zu führen. — Thatsächliches Material geht dem angehenden Chemiker später im Laboratorium genug durch seine Hände zum Gedächtniss.

Ebenso ist es mit dem Experimentiren. Man soll dem Reiz widerstehen, diese Illustrationen der Vorträge zu sehr zu cumuliren, man erläutere die chemischen Lehrsätze durch wenige aber durch gute, schlagende Argumente, d. h. Experimente, und verbanne jeden Ueberfluss.

Man hat sich mehrfach darüber gewundert, dass die chemischen Experimentalvorlesungen fast durchweg nur von solchen frequentirt werden, welche Chemie studiren, oder derselben als Hülfswissenschaft bedürfen, wie der Mediciner, Pharmaceut, Landwirth oder Berg- und Hüttenmann, und dass dieselben, trotz des interessanten Gegenstandes, von den Laien, z. B. Theologen, Philologen, Juristen, ganz unbeachtet bleiben. Es ist das doppelt auffallend gerade in gegenwärtiger Zeit, wo die Naturwissenschaften überhaupt mehr und mehr an Macht und Geltung gewinnen. Was auch der Grund sein mag, dass ganze Facultäten heute noch den Naturwissenschaften ihre Beachtung versagen, so etwas unterliegt oft lange der Macht der Gewohnheit, der Mode. Es wird gewiss nicht mehr ganz lange währen, dass man zu der Erkenntniss gelangt, dass naturwissenschaftliche Studien zur allgemeinen Bildung unerlässlich, dass sie berufen sind, an Stelle der einst für durchaus nothwendig erachteten philosophischen Studien im engeren Sinne zu treten. Heute ist der Naturforscher der wahre Naturphilosoph.

Ich weiss wohl, dass bei sehr vielen, sonst gebildeten Laien gegen die Chemie das Vorurtheil herrscht, sie sei eine rein empirische Wissenschaft, und der wissenschaftlichen Speculation, der philosophischen Forschung unzugänglich. Wer ernstlich versucht hat, einen kleinen Einblick in die chemischen Naturgesetze zu gewinnen, wird gewahr, dass diese eine Fülle neuer wissenschaftlicher Probleme für philosophische Forschung in sich bergen, von deren Existenz die frühere Naturphilosophie keine Ahnung gehabt hat. Glücklicherweise darf der philo-

sophirende Chemiker seiner Phantasie nicht so wie einst der Naturphilosoph, die Zügel schiessen lassen. Das Experiment, welches den Ideen als Prüfstein dienen soll, hat jede Hypothese zu kritisiren und zu controliren, es ist ein Schiedsgericht, dessen Ausspruch sich jegliche chemische Speculation zu fügen hat, es ist die Macht, welche vor hundert Jahren in der Hand Lavoisier's die bis dahin für unangreifbar gehaltene Phlogistontheorie zu Falle brachte.

Auch der Laie kann begreifen, welche Freude es dem forschenden Chemiker macht, wenn er, vielleicht nach lange vergeblichem Bemühen, den gesuchten entscheidenden experimentellen Beweis findet für die Richtigkeit seiner Hypothese, wenn er hernach seine Hekatombe opfern kann. Nicht in der Ausführung von schönen Experimenten liegt, wie Viele meinen, der Reiz und die Befriedigung für den Chemiker, das Experiment ist ihm nur Mittel zum Zweck.

Es wird wohl noch einige Zeit währen, ehe die mancherlei Vorurtheile gegen die Chemie fallen. Zu diesem Vorurtheil gehört auch das oft gehörte, die Chemie sei eine zersetzende Wissenschaft, fördere destructive Tendenzen, und, was besonders den Theologen schwer wiegt, führe zum Atheismus.

Es mag sein, dass es unter den Chemikern, wie überhaupt unter den Naturforschern, jedoch unter diesen wohl kaum mehr, als unter den Vertretern anderer Disciplinen, Einige giebt, welche sich darin gefallen, Atheismus zur Schau zu tragen. Daran hat aber nicht die Naturwissenschaft, am wenigsten die Chemie Schuld. Wenn irgend eine Wissenschaft geeignet ist, in den Wundern der Natur die Hand des Schöpfers erkennen zu lassen, so ist es eben die bis auf die Atome zurückgehende und deren Kräfte erforschende Chemie.

Es macht sich heutigen Tags mehr und mehr die Nothwendigkeit fühlbar, dass die akademische Erziehung unserer Theologen, deren bisherige Orthodoxie sie dem Volke entfremdet hat, und hauptsächlich Schuld ist an der viel beklagten Gleichgültigkeit der Masse gegen die Institutionen der Kirche wie des Staates, deren intolerante Strenggläubigkeit und Einseitigkeit auch die Gebildeten zurückstösst, eine andere werden muss. Der junge Theologe bedarf eine vielseitigere Bildung als er sie gewöhnlich bekommt, er muss vor Allem die Natur kennen, in

der er lebt, und neben dem Buch der Bücher das Buch der Natur, diese andere göttliche Offenbarung, studiren. Das wird ihn nachher vor vielen Irrthümern bewahren.

Wenn wir in den naturwissenschaftlichen Hörsälen neben dem Physiker, Chemiker, Mediciner und Landwirth junge Theologie Studirende sitzen sehen, so bedeutet das den Anfang eines glücklichen Umschwungs theologischer Anschauungen.

Unsere Vorträge über Experimentalchemie werden nicht an Gehalt und wissenschaftlichem Werth verlieren, wenn wir uns bei Ausarbeitung derselben vergegenwärtigen, dass sie auch von Laien gehört werden. Wir werden dann um so mehr vermeiden, die Zuhörer mit Details zu überladen.

Ueber die Methode des Unterrichts im chemischen Laboratorium habe ich meine Ansichten schon früher in der Schrift „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg" S. 17 ausführlich dargelegt und habe dieselben bis heute in keinem wesentlichen Punkte geändert.

Je grösser die Zahl derjenigen ist, welche im Laboratorium praktischen Unterricht suchen, zumal wenn alle zu gleicher Zeit arbeiten, desto mehr muss der Director die Unterstützung der Assistenten beim Unterricht in Anspruch nehmen, und eine desto grössere Zahl von Assistenten ist erforderlich. Ich hatte bisher versucht, die grosse Arbeit mit drei Unterrichtsassistenten zu bewältigen, da das jedoch bei zunehmender Frequenz ohne Benachtheiligung der Studirenden selbst nicht mehr möglich war, hat Königliches Ministerium unlängst bereitwilligst die Anstellung noch eines vierten Unterrichtsassistenten genehmigt.

Demnach fungiren am Institute gegenwärtig fünf Assistenten, von denen der eine die Vorbereitungen für die Experimentalvorlesungen und die Vervollständigung der Sammlungen zu besorgen hat. Dreien Assistenten liegt hauptsächlich der Unterricht der in den unteren Sälen arbeitenden 74 Praktikanten ob, welche grösstentheils Anfänger sind und deshalb der meisten Aufsicht und Anleitung bedürfen. Die oberen Säle mit den 56 darin arbeitenden Herren, welche schon mehr Uebung und Erfahrung haben, von denen Viele selbstständige wissenschaftliche Untersuchungen machen, überwache ich selbst mit dem fünften

Assistenten. Doch ist das nicht etwa so zu verstehen, dass der Unterricht der Anfänger in den untern Sälen ausschliesslich den dazu bestimmten drei Assistenten zufällt; ich habe es mir vielmehr von Anfang an zum Grundsatz gemacht, auch von diesen Anfängern jeden Einzelnen fortwährend so im Auge zu behalten, dass ich von dem Stande seiner Kenntnisse und von seinen Fortschritten unterrichtet bleibe. Ich erreiche das dadurch, dass ich mich mit Jedem, so oft ich kann, über seine Arbeiten, die er gerade unter Händen hat, unterhalte, und so an seinem Unterrichte mich ebenfalls betheilige.

Die Praktikanten müssen erkennen und die Ueberzeugung gewinnen, dass der Director sich für jeden Einzelnen interessirt. Man hat dabei zugleich hinlänglich Gelegenheit, die Wenigen, welche unfleissig sind (im hiesigen Laboratorium herrscht im Allgemeinen ein exemplarischer Fleiss), deutlich fühlen zu lassen, dass das Interesse an ihnen mit der Dauer und Zunahme des Unfleisses abnimmt.

Der chemische Professor im Laboratorium steht zu seinen Schülern in ganz anderer und viel näherer Beziehung, als der Docent auf dem Katheder. Durch den täglichen persönlichen Verkehr während der praktischen Uebungen bildet sich zwischen Lehrer und Lernenden ein gewisses patriarchalisches Verhältniss, und unter den durch einander beschäftigten Praktikanten verschiedener Qualität ein guter Ton, der sich von Semester auf Semester forterbt und so traditionell wird, dass der Einzelne nichts daran zu ändern vermag, wenn er auch im jugendlichen Uebermuth einmal daran rütteln wollte.

Ich habe in dieser Hinsicht während meiner zwanzigjährigen Wirksamkeit als Leiter zweier chemischer Laboratorien, in Marburg und in Leipzig, die erfreulichsten Erfahrungen gemacht. Diese Resultate sind aber nur dann zu erzielen, wenn der Lehrer im Laboratorium mit allen Praktikanten, den Vorgeschrittenern sowohl wie den ersten Anfängern, in persönlichem Lehrverkehr bleibt und nicht etwa einen Theil derselben ganz den Assistenten überlässt.

Zur Aufrechterhaltung der Ordnung in dem grossen Gebäude und zu den mannigfachen Dienstleistungen, welche der Director, die Assistenten und die Praktikanten beanspruchen, sind für das Laboratorium vier Diener bestellt, von denen der

eine hauptsächlich als Heizer, ein anderer zugleich als Hausmann fungirt.

Wie mit der Zunahme der Praktikanten in einem Laboratorium eine grössere Anzahl von Assistenten und Dienern nöthig wird, so wachsen damit zugleich auch die Kosten zur Bestreitung der laufenden Ausgaben, überhaupt zur Unterhaltung des Laboratoriums. Als ich im Herbst 1865 die Direction des alten Laboratoriums in der Universitätsstrasse übernahm, war mir zu jenem Zweck ein jährliches Etatquantum von 1000 Thlrn. zur Verfügung gestellt. Als gleich im zweiten Semester die Frequenz bedeutend zunahm, wurde im nächsten Jahre jene Summe verdoppelt, und als wenige Jahre nachher im neuen Laboratorium die Frequenz desselben die Zahl Einhundert erreichte, hat Königliches Cultusministerium den Jahresverlag bereitwilligst auf 3000 Thlr. erhöht. Seitdem hat die Zahl der chemischen Praktikanten sich wieder um ein Drittel vermehrt.

Wer einem chemischen Laboratorium vorgestanden hat, und dessen mannigfache Bedürfnisse kennt, weiss, dass man die aus dem täglichen Unterrichte von 130 Praktikanten erwachsenden Unkosten nicht mit 3000 Thlrn. bestreiten kann; auch der Laie wird das begreifen, wenn er erfährt, dass die jährlichen Ausgaben für Heizung, Gas, Wasser und Eis allein sich auf 1400 bis 1500 Thlr. belaufen.

Im gegenwärtigen Augenblicke, wo die Preise für Kohlen und für alle chemischen Materialien so beträchtlich in die Höhe gegangen sind und für letztere wahrscheinlich noch mehr steigen werden, ist es nicht möglich, den Haushalt des ganzen Instituts mit weniger als 4500 Thlr. zu führen, und ich zweifle nicht, dass Königliches Ministerium, welchem ich darüber eben Bericht erstattet habe, in richtiger Würdigung der vielseitigen Bedeutung des chemischen Studiums, jene Summe dem Laboratorium gewähren wird.[1])

Es ist hie und da die Frage aufgeworfen, ob es nicht angemessen sei, die Praktikanten selbst zur Unterhaltung des Laboratoriums heranzuziehen, und zu verfügen, dass Jeder, welcher das Laboratorium frequentirt, zum Voraus in

---

[1]) Das Königliche Unterrichtsministerium hat inzwischen das Etatquantum auf 4000 Thlr. jährlich erhöht.

die Universitätscasse eine bestimmte Summe einzahle, damit der Staat nachher weniger zuzuschiessen brauche. Das scheint auf den ersten Blick einleuchtend und besticht leicht einen Cultusminister (wir sehen das in Preussen), welcher wünscht, dass die Universitätsinstitute floriren, aber wenig kosten sollen.

Wer die Angelegenheit etwas genauer betrachtet, wird mir zustimmen in der Behauptung, dass eine solche Besteuerung der Chemie Studirenden nicht nur unbillig und ungerecht, sondern auch vom national-ökonomischen Gesichtspunkte aus betrachtet unpolitisch ist.

Ich will diese Behauptung ausführlicher motiviren. Man wird sich vergebens bemühen, ein dem ähnliches anderes Vorkommniss auf unseren Universitäten zu finden. Der Mediciner bekommt in der Anatomie die Leichen zum Präpariren, und das Material, welches er zu seiner weiteren Ausbildung in dem physiologischen, pathologisch-anatomischen Institute und den Hospitälern gebraucht, vom Staate geliefert, gleichfalls wird dem Mediciner und Pharmaceuten im Botanischen Garten alles Material dargeboten, welches zu den botanischen Studien gehört, ohne dass Einem zugemuthet wird, für die Benutzung und Erhaltung aller dieser und anderer Institute selbst beizusteuern. Nur das Studium der Chemie, wollen Manche, soll einer solchen Steuer unterliegen.

Und weshalb? Man geht wohl nicht fehl, wenn man sagt, dass die chemischen Institute keine Tradition haben. Die Anatomie, Zoologie, Botanik, Physik und andere sind alte Disciplinen, man weiss es einmal nicht anders, als dass die für dieselben gegründeten Lehrinstitute ganz vom Staate unterhalten werden, die Chemie hat sich später als jüngere Wissenschaft eingedrängt, man hält sie oft noch jetzt jenen anderen nicht für ebenbürtig und glaubt deshalb sie schon etwas stiefmütterlich behandeln zu dürfen. Es erregt bei einigen Universitätscuratorien Besorgniss, dass das Studium der Chemie, wie man wohl sagen hört, epidemisch werde, und dass die dafür aufzuwendenden Summen immer höher steigen.

Könnte man aber wirklich hieraus einen Vorwand nehmen, die Vorausbesteuerung des Studiums der Chemie auf den Universitäten zu beschönigen, so bliebe dieselbe allein schon des-

halb eine schreiende Unbilligkeit, weil Jeder, welcher im Laboratorium arbeitet, einen grossen Theil seines Arbeitsmaterials aus eigenen Mitteln zu beschaffen genöthigt ist, was den Praktikanten einen Kostenaufwand verursacht, der, je nach der Anzahl der Arbeitsstunden und je nach dem Arbeitsgegenstande selbst, pro Semester von 5 Thaler bis 100 Thaler und darüber steigt.

Dass trotzdem auf den preussischen Universitäten die Bestimmung gilt, dass jeder Praktikant der chemischen Laboratorien ausser dem Honorar für den Professor und ausser den Kosten für Beschaffung von Arbeitsmaterial auch noch zur Unterhaltung des Instituts halbjährlich einen Beitrag liefert, ist eine von den Maassnahmen, durch welche die preussischen Cultusminister der letzten Jahrzehnte die preussischen Universitäten zu heben nicht verstanden haben.

Man hört nicht selten die Ansicht äussern, der Staat erziehe sich an den Universitäten die Juristen, Theologen, Philologen, Mediciner, auch Pharmaceuten, deren er nothwendig bedürfe, und deshalb sei es in der Ordnung, dass er denselben die zu ihren Studien nöthigen Materialien und Hülfsmittel liefere; etwas Anderes sei es mit denjenigen, welche speciell Chemie studiren, der Staat als solcher bedürfe der Chemiker nicht, und es könne nicht von ihm verlangt werden, dass er zur akademischen Ausbildung des Chemikers Opfer bringe.

Abgesehen davon, dass die Universität keine Staatsdienerzurichtungsanstalt ist, und dass sie jenen Principien gemäss consequenter Weise Allen, welche nicht dem betreffenden Staate angehören, ihre Pforten verschliessen müsste, ist die Ansicht, dass der Staat das Studium der Chemie mit gleichgültigem Auge betrachten dürfe, an und für sich eine durchaus verkehrte.

Unser Sachsen ist weit und breit hoch angesehen durch seine Industrie, und es ist zweifelhaft, ob seine mechanische oder seine chemische Industrie höheren Rang hat. Dieser Industrie verdankt Sachsen zum sehr grossen Theil seinen Reichthum, seine guten Finanzverhältnisse. Wem aber verdankt diese chemische Industrie ihren heutigen Flor, wem der Staat die ihm daraus zufliessenden grossen Einkünfte?

Es sind die Laboratorien, wo die Chemiker gebildet werden, welche diese Industrie heben und von Jahr zu Jahr in schönere Blüthe bringen; und dass eben in Sachsen dieselbe so hoch steht, hat es zum sehr grossen Theile dem langjährigen segensreichen Wirken des verstorbenen Erdmann zu danken, aus dessen Laboratorium eine grosse Zahl der Chemiker hervorgegangen ist, welche jetzt an der Spitze zahlreicher industrieller Etablissements stehen.

Warum steht die deutsche chemische Industrie gegenwärtig auf einer höheren Stufe, als die englische und französische? Weil in England und Frankreich von Staatswegen so wenig für das Studium der Chemie geschieht, weil Deutschland jene beiden Länder hierin längst überflügelt hat.

Ich höre hier die Bemerkung laut werden, die Ausbildung der Chemiker, welche sich später für die Technik bestimmen, gehöre nicht an die Universität, sondern auf die polytechnische Schule. Das wäre richtig, wenn bei Ausbildung der Chemie Studirenden, welche später zur Technik überzugehen beabsichtigen, auf ihren speciellen Zweck Rücksicht genommen würde oder werden dürfte. Diese künftigen Techniker nehmen in den Laboratorien genau denselben Bildungsgang wie etwa Diejenigen, welche einmal die akademische Laufbahn zu machen gedenken. Sie lernen chemische Methode und chemisch denken. Wer es dahin gebracht hat, wissenschaftliche chemische Aufgaben zu lösen, wissenschaftliche Untersuchungen zu machen, ist im Stande, eine Schwefelsäure- oder Sodafabrik oder eine Fabrik künstlicher chemischer Farbstoffe schon wenige Wochen nach seinem Eintritte in dieselbe, zu übersehen und die betreffenden Fabrikationsmethoden zu vervollkommnen, auch wenn er zuvor sich nie mit diesen Gegenständen beschäftigt hat.

Eben das hat Liebig in seiner Broschüre über das Studium der Naturwissenschaften [1]) schon vor 32 Jahren klar dargelegt. Die technischen Chemiker in den Laboratorien, für ihren spätern Beruf einlernen und abrichten zu wollen, ist

---

[1]) Ich habe bereits in meiner Schrift: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg“, S. 17 ff., einen Auszug aus jener Broschüre wiedergegeben.

nicht die Aufgabe derselben, das sind, wie Liebig es nennt, unnütze Spielereien.

Eben weil sie, wie jeder Andere, einer gründlichen, besonders auch theoretischen, wissenschaftlichen Ausbildung bedürfen, sind gerade die Universitätslaboratorien die geeignetsten Pflanzschulen auch für die technischen Chemiker.

Diejenigen, in deren Händen die Leitung und Verwaltung unserer deutschen Universitäten liegt, mögen diesen Verhältnissen Rechnung tragen, und einsehen, dass sie den Staat schädigen, wenn sie wie in Preussen das Studium der Chemie durch besondere Besteuerung der Studirenden erschweren, anstatt dasselbe thunlichst zu fördern. — Das ist ein schlechtes Universitätslaboratorium, welches dem Staate die Summen, die er auf die Unterhaltung desselben und auf die Förderung des chemischen Studiums überhaupt verwendet, nicht indirect wieder einträgt, und besonders durch seinen Antheil an der Hebung der chemischen Industrie mit der Zeit nicht hundertfältig ersetzt.

DIE CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

Die chemischen Arbeiten, welche im Laufe der letzten sechs Jahre von meinen zahlreichen Schülern und von mir selbst im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt, und die in verschiedenen Zeitschriften zerstreut veröffentlicht sind, finden sich nachstehend in chronologischer Reihenfolge abgedruckt.

Es mag Manchen befremden, dass sich unter diesen Arbeiten auch solche finden, worin theoretische Anschauungen verfochten sind, welche mit denen im scharfen Widerspruche stehen, die ich selbst vertrete.

Ich bin der Meinung, dass der Leiter eines grossen Laboratoriums, worin Viele arbeiten, welche anderwärts ihre chemischen Studien begonnen und abweichende theoretische Ansichten in sich aufgenommen haben, den Vorwurf grosser Einseitigkeit verdient, wenn er keine andere Richtung als die seinige im Laboratorium aufkommen lassen und dulden will.

Obgleich fest durchdrungen von der Ueberzeugung, dass die heutige sogenannte moderne Chemie, welche eben so wie vor zehn Jahren die damals hoch gefeierte, jetzt fast vergessene Typentheorie, die Mehrzahl der Chemiker enthusiasmirt, sich auf einem Irrwege befindet, und dass in nicht ferner Zeit die dann modernste Chemie in eine andere Bahn einlenkt, liebe ich es, eben mit Denjenigen über wissenschaftliche Fragen mich zu unterhalten, welche anderer Ansicht sind als ich. Gerade das hilft am Meisten die Meinungen klären und die Urtheile läutern.

Die Experimentaluntersuchungen behalten immer ihren Werth, auch wenn die Gesichtspunkte, von denen aus sie unternommen sind, und die Folgerungen, welche daraus gezogen werden, sich später als irrig erweisen, und was die Hauptsache ist, Diejenigen, welche sie ausführen, lernen dabei. Ich lasse deshalb in meinem Laboratorium Jeden, welcher, was ich respectire, an seiner chemischen Ueberzeugung festhält, in seiner Richtung fortarbeiten, und freue mich, wenn er die erwarteten Resultate gewinnt.

Auch an meine Assistenten mache ich in dieser Hinsicht keine Forderungen, als die eine, dass sie den Anfangsunterricht in der analytischen Chemie ganz in meinem Sinne ertheilen.

In die nachstehende Sammlung von chemischen Abhandlungen habe ich diejenigen nicht mit aufgenommen, welche rein polemischen Inhalts sind und nicht zugleich eine experimentelle Grundlage haben.

Noch sei erläuternd bemerkt, dass ich in den Abhandlungen aus den Jahren 1866 bis 1869, wo ich die Atomgewichte des Kohlenstoffs, Sauerstoffs, Schwefels und einiger anderer Elemente noch halb so gross annahm, als jetzt, eine Umarbeitung speciell der chemischen Formeln und Gleichungen für nöthig gehalten habe, so dass nunmehr in allen Abhandlungen dieselben Atomgewichte für die gleichen Elemente gebraucht sind.

I.

Prognose neuer Alkohole und Aldehyde.

Von H. Kolbe.

(Zeitschrift für Chemie, [2] Bd. 2, S. 118; 1866.)

In meinen Vorträgen über organische Chemie habe ich wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass neben den gewöhnlichen Alkoholen und Aldehyden noch eine bis jetzt unbekannt gebliebene Classe analoger Verbindungen existiren muss, welche letztere zu jenen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die Diamine und Triamine zu den Monoaminen.

In einer früheren Abhandlung über die secundären Alkohole (Ann. Chem. Pharm. 132, 102) habe ich das Ammoniak und das Carbin [1]), das Aethylamin und das Aethylcarbin, in Parallele gestellt:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}[N] \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}[C]$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}[N] \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}[C]$$

und habe damals mit der Existenz der secundären und tertiären Ammoniake das Vorhandensein secundärer und tertiärer Alkohole zu begründen gesucht, deren gegenwärtig bereits mehrere bekannt sind.

Eine ähnliche Parallele, nach einer anderen Richtung hin gezogen, eröffnet für chemische Untersuchungen ein neues Gebiet.

[1]) Aus den in jener Abhandlung entwickelten Gründen habe ich den Namen „Carbin" für Methyl, „Carbinol" für Methylalkohol, „Methylcarbinol" für Aethylalkohol gewählt und mache von dieser Bezeichnungsweise auch hier Gebrauch.

Da nämlich zweiatomige Radicale, wenn sie, Wasserstoff substituirend, in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintreten, Diamine erzeugen, so liegt es ausserordentlich nahe zu vermuthen, ja man kann mit Bestimmtheit voraussagen, dass unter gleichen Verhältnissen aus den Carbinolen Dicarbinole entstehen im Sinne nachstehender Constitutionsformeln:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ H \\ H \end{array}\right\}[N]}_{\text{Aethylamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ H \\ H \end{array}\right\}[C]\,OH}_{\text{Aethylcarbinol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\}\begin{bmatrix} N \\ N \end{bmatrix}}_{\text{Aethylendiamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} (C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\}\begin{bmatrix} C \\ C \end{bmatrix}\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}}_{\text{Aethylendicarbinol}}$$

Aus dem Aethylendicarbinol müssen dann weiter, wenn die beiden Paare typischer Wasserstoffatome nach einander durch zwei- oder einatomige Radicale substituirt werden, secundäre und tertiäre Dicarbinole hervorgehen, z. B.

$$\text{Aethylen-Diäthyl-Dicarbinol:}\quad \left.\begin{array}{r} (C_2H_4)'' \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{array}\right\}\begin{bmatrix} C \\ C \end{bmatrix}\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}$$

und

$$\text{Aethylen-Diäthyl-Dimethyl-Dicarbinol:}\quad \left.\begin{array}{r} (C_2H_4)'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C\,H_3)_2 \end{array}\right\}\begin{bmatrix} C \\ C \end{bmatrix}\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}$$

Wie die gewöhnlichen Alkohole durch Austausch eines der typischen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff zu Aldehyden werden, so wird auf gleiche Weise, nämlich durch Austausch eines Paares der typischen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff auch aus jenem Aethylen-Dicarbinol ein Aldehyd hervorgehen, wie folgende Formeln veranschaulichen mögen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ H \\ H \end{array}\right\}[C]\,OH}_{\text{Propylalkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ H \end{array}\right\}[CO]}_{\text{Propylaldehyd}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\}\begin{bmatrix} C \\ C \end{bmatrix}\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}}_{\text{Aethylendicarbinol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} (C_2H_4)'' \\ H_2 \end{array}\right\}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}}_{\text{zugehörendes Aldehyd}}$$

Die dem Aethylendicarbinol, und seinem Aldehyd zugehörende Säure, welche durch Oxydation des letzten Wasserstoffpaares resultirt, ist die

$$\text{Bernsteinsäure:}\quad (C_2H_4)''\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Diese Betrachtungen führen zu der weiteren Schlussfolgerung, dass, wie die Bernsteinsäure, so die zweibasischen Säuren überhaupt, ihre Aldehyde und Alkohole haben. Die Zusammensetzung der Aldehyde und Alkohole der Aepfelsäure, Weinsäure und Phtalsäure finden beispielsweise in nachstehenden Formeln einen symbolischen Ausdruck:

$$\underbrace{(C_2H_4)''\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Bernsteinsäure}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}}_{\text{Bernsteinsäure-Aldehyd}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C\\C\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Bernsteinsäure-Alkohol}}$$

$$\underbrace{(C_2H_4O)''\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Aepfelsäure}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4O)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}}_{\text{Aepfelsäure-Aldehyd}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4O)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C\\C\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Aepfelsäure-Alkohol}}$$

$$\underbrace{(C_2H_4O_2)''\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Weinsäure}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}}_{\text{Weinsäure-Aldehyd}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4O_2)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C\\C\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Weinsäure-Alkohol}}$$

$$\underbrace{(C_6H_4)''\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Phtalsäure}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}}_{\text{Phtalsäure-Aldehyd}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C\\C\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Phtalsäure-Alkohol}}$$

Der Aepfelsäure-Alkohol ist nur isomer, nicht identisch mit dem Diäthylenalkohol, von welchem letzteren ich glaube, dass er zu den Monocarbinolen gehört.

Selbstverständlich existiren auch Tricarbinole nebst deren Aldehyden, welche den dreibasischen Säuren zugehören. Die Zusammensetzung des Aldehyds und Alkohols der Aconitsäure findet in folgenden Formeln einen symbolischen Ausdruck:

$$\underbrace{(C_3H_3)'''\begin{bmatrix}CO\\CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Aconitsäure}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_3H_3)'''\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}CO\\CO\\CO\end{bmatrix}}_{\text{Aconitsäure-Aldehyd}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_3H_3)'''\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C\\C\\C\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Aconitsäure-Alkohol}}$$

Voraussichtlich haben die Aldehyde, zum Theil wohl auch die Alkohole der mehrbasischen Säuren, saure Eigenschaften.

Wie in den Diaminen nach Hofmann's Entdeckungen eines der beiden Stickstoffatome durch Phosphor vertreten werden kann, so ist höchst wahrscheinlich auch in den Dicarbinolen das eine Doppelatom Kohlenstoff durch ein anderes vierwerthiges Element, z. B. durch Silicium (Si), vielleicht auch durch den vieratomigen Schwefel (der schwefligen Säure) ersetzbar, wodurch dann neue Alkohole mit gemischtem Grundradical entstehen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix}C \\ C\end{bmatrix} \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}}_{\text{Aethylendicarbinol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix}C \\ Si\end{bmatrix} \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}}_{\text{Aethylen-Silici-Carbinol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix}C \\ '''' \\ S\end{bmatrix} \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}}_{\text{Aethylen-Sulfi-Carbinol}}$$

Man darf ferner erwarten, dass, wenn die Bernsteinsäure einen Aldehyd und Alkohol besitzt, auch die analog constituirte Propionschwefelsäure, wie überhaupt solche mehrbasische Säuren mit gemischtem Radical, ihre Aldehyde und zugehörenden Alkohole haben, im Sinne folgender Constitutionsformeln:

$$\underbrace{(C_2H_4)'' \begin{bmatrix}CO \\ SO_2\end{bmatrix} \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}}_{\text{Propionschwefelsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix}CO \\ SO_2\end{bmatrix}}_{\text{zugehörendes Aldehyd}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix}C \\ SO\end{bmatrix} \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}}_{\text{zugehörender Alkohol}}$$

Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, die Alkohole und Aldehyde mehrbasischer Säuren aus diesen selbst zu gewinnen, sodann auch deren Acetone darzustellen, und hoffe demnächst positive Resultate mittheilen zu können.

II.

Ueber Phtalsäure-Aldehyd.

Von H. Kolbe und G. Wischin.

(Zeitschrift für Chemie, [2] Bd. 2, S. 315; 1866.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns die Existenz einer bis jetzt noch unbekannten Classe chemischer Verbindungen, nämlich der Aldehyde und Alkohole der mehrbasischen Säuren, vorausgesagt. Wir haben seitdem zahlreiche Versuche angestellt, um einige Glieder jener Körperclasse aufzufinden; wir glauben, dass es uns jetzt gelungen ist, das Aldehyd der Phtalsäure darzustellen.

Phtalsäurechlorid, ein mit Wasser langsam sich zersetzendes öliges Liquidum, verwandelt sich bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in eine braungelbe schmierige Masse, welche nach Verdünnung mit viel Wasser sich mit Aether leicht ausziehen lässt. Wird der nach Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand zur Entfernung beigemischter Phtalsäure mit wenig wässerigem kohlensaurem Ammoniak geschüttelt, das ungelöst Bleibende nach mehrmaligem Schütteln mit Wasser wiederum in Aether gelöst, und die mit Thierkohle behandelte klar filtrirte ätherische Lösung verdunstet, so hinterbleibt eine Verbindung, deren Zusammensetzung genau mit der des Phtalsäure-Aldehyds: $C_8H_6O_2 = \begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ H_2\end{matrix}\begin{bmatrix}CO \\ CO\end{bmatrix}$ übereinstimmt, als weisse, krystallisirte, leicht schmelzende Substanz von schwach aromatischem Geruch. Dieselbe schmilzt bei 65° C., ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Kochendes Wasser löst sie reichlicher. Beim langsamen Erkalten krystallisirt sie daraus in kleinen rhombischen Tafeln. — Durch vorsichtiges Erhitzen kleiner Mengen lässt sie sich, wie es scheint, unverändert sublimiren. Beim Erhitzen grosser Mengen erleidet sie partielle Zersetzung unter Bräunung.

Wird die warme wässerige Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron vermischt, so gesteht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer aus langen zarten seideglänzenden Krystallnadeln bestehenden Masse, wahrscheinlich schwefligsaures Phtalsäure-Aldehyd-Natron.

Eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt sehr langsam oxydirend darauf ein. Ob die Verbindung beim Schmelzen mit Kalihydrat zu Phtalsäure oxydirt wird, haben wir wegen nicht ausreichenden Materials bis jetzt noch nicht untersucht.

Eine ähnliche Umwandlung wie das Phtalsäurechlorid erfährt die Phtalsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Neben Phtalsäure-Aldehyd wird hierbei noch ein zweiter Körper gebildet, von dem wir vermuthen, dass er der Alkohol der Phtalsäure ist.

III.

Ueber die Producte der Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Dreifach-Chlorphosphor.

Von Nicolaus Menschutkin.

(Annalen der Chemie, Bd. 139, S. 343; 1866.)

Aethylphosphorigsäurechlorür.

Wird in einer Retorte mit aufrecht gestelltem Kühler Dreifach-Chlorphosphor mit der äquivalenten Menge wasserfreien Alkohols vermischt, so erfolgt eine äusserst heftige Reaction und Ströme von Chlorwasserstoff entweichen. Es ist rathsam, die Retorte abzukühlen und den wasserfreien Alkohol tropfenweise, unter häufigem Schütteln, hinzuzufügen. Zuletzt erwärmt man die Retorte im Wasserbade, um die Salzsäure zu verjagen, und unterwirft hierauf die Flüssigkeit der Destillation, wobei die Gesammtmenge derselben zwischen 90 und 125° übergeht. Gegen Ende der Destillation scheidet sich unter starkem Aufblähen der Masse ziemlich viel Phosphor ab. Durch Fractioniren bekommt man einen flüssigen Körper, der ziemlich constant bei 117 bis 118° siedet; bei jeder Destillation wird indessen ein unbedeutender Theil zersetzt, indem sich Phosphor abscheidet und Salzsäure entweicht. Das so erhaltene Product ist Aethylphosphorigsäurechlorür. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,485 Grm. gaben im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure oxydirt 0,380 pyrophosphorsaure Magnesia = 21,87 Proc. Phosphor.

II. 0,427 Grm. gaben beim Verbrennen 0,251 Kohlensäure und 0,136 Wasserstoff.

III. 0,2585 Grm. gaben 0,156 Kohlensäure und 0,081 Wasser = 16,45 Proc. Kohlenstoff und 3,48 Proc. Wasserstoff.

IV. 0,4065 Grm. gaben mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zersetzt 0,799 Chlorsilber und 0,003 metallisches Silber = 48,86 Proc. Chlor.

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
P	31	21,09	21,87	—	—	—
C_2	24	16,32	—	16,03	16,45	—
H_5	5	3,40	—	3,53	3,48	—
Cl_2	71	48,29	—	—	—	48,86
O	16	10,91	—	—	—	—
	147	100,00				

Die Formel $PC_2H_5OCl_2$ findet auch in der Dampfdichte Bestätigung:

Gewicht des Ballons mit Luft . . . . . . 47,855 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf . . . . . 48,817 „
Temperatur beim Wägen . . . . 16°
Temperatur beim Zuschmelzen . . . . . . 171°
Capacität des Ballons . . . . 321 CC.
Zurückgebliebene Luft . . . . 0 CC.
Barometerstand . . . . 753 MM.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 5,339, während die Theorie 5,093 verlangt. Die Dampfdichte wurde durch einen unbedeutenden Phosphorrückstand zu hoch gefunden.

Das Aethylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter unbedeutender Zersetzung constant bei 117° siedet. Es ist schwerer als Wasser. Sein specifisches Gewicht wurde bei 0° = 1,316 gefunden. Von Wasser wird es leicht zersetzt und raucht deshalb an der Luft. Sein Geruch ist dem des Dreifach-Chlorphosphors äusserst ähnlich.

Die Bildung des Aethylphosphorigsäurechlorürs wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PCl_3 + C_2H_6O = PC_2H_5OCl_2 + HCl.$$

In Wirklichkeit ist indessen die Reaction lange nicht so einfach. Ausser Salzsäure bildet sich auch Chloräthyl, und gegen Ende der ersten Destillation wird unter Aufblähen der Masse beträchtlich

viel Phosphor abgeschieden. Immerhin bekam ich bei allen Operationen zwischen 40 und 50 Proc. der theoretischen Menge an Aethylphosphorigsäurechlorür.

Ich habe zunächst die Einwirkung von Wasser auf diesen Körper untersucht. Beide wirken sehr heftig auf einander ein. Wird das Product auf dem Wasserbade vom überschüssigen Wasser und Salzsäure befreit und zuletzt unter dem Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, so erhält man eine schneeweisse krystallinische Masse, welche reine phosphorige Säure ist. Auch durch sofortiges Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Baryt und nachheriges Eindampfen auf dem Wasserbade gelang es nicht, das Aethyl in der Verbindung zu behalten.

Einwirkung von Brom. — Brom wirkt äusserst lebhaft auf das Aethylphosphorigsäurechlorür, weshalb man das Brom tropfenweise zusetzen und für gute Abkühlung sorgen muss. Jeder Tropfen Brom bringt ein Zischen hervor und die rothe Farbe verschwindet augenblicklich. Dabei bildet sich keine Spur Bromwasserstoffsäure. Nachdem man genau zwei Aequivalente von Brom zugetröpfelt hat, verschwindet bei weiterem Zusatz von Brom die Farbe desselben nicht mehr. Ein Ueberschuss an Brom lässt sich durch vorsichtiges Zugiessen einiger Tropfen des Aethylphosphorigsäurechlorürs leicht ausgleichen. Durch Fractioniren kann man die Flüssigkeit sehr leicht in zwei Portionen, eine bei 40 bis 50° und eine zweite bei 130 bis 140° siedende, trennen.

Die erste Portion wurde mit Wasser vermischt. Es war kaum eine Reaction zu bemerken, die Flüssigkeit sank einfach zu Boden. Sie wurde abgehoben, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt blieb constant bei 40°. Dieser Siedepunkt, so wie der charakteristische Geruch und die grün gesäumte Flamme beim Verbrennen, liessen den Körper gleich als Bromäthyl erkennen und machten eine Analyse desselben vollkommen überflüssig.

Durch fractionirte Destillation der zweiten Portion erhielt ich eine constant bei 135 bis 137° siedende Verbindung. Die Analyse derselben hat Zahlen gegeben, welche zur Formel $POCl_2Br$ führen. Der Körper ist also Phosphoroxychlorbromür.

I. 1,3485 Grm. gaben mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr zersetzt 0,761 pyrophosphorsaure Magnesia = 15,76 Proc. Phosphor.

II. 0,809 Grm. gaben mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr zersetzt 1,940 Chlor- und Bromsilber = 76,22 Proc. Chlor + Brom. 0,929 von diesen haben bei der Behandlung mit Chlor in einer Kugelröhre 0,0865 an Gewicht verloren. 1,940 würden also 0,18063 verlieren, entsprechend 0,7623 Bromsilber = 40,09 Proc. Brom und 36,13 Proc. Chlor.

	Berechnet			Gefunden I.	Gefunden II.	
P	31	15,66		15,76	—	
Cl_2	71	35,85	76,25	—	36,13	76,22
Br	80	40,40		—	40,09	
O	16	8,09		—	—	
	198	100,00				

Die Dampfdichte ergab folgendes Resultat:

Gewicht des Ballons mit Luft	41,0825 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf	42,3255 „
Temperatur beim Wägen	16°
Temperatur beim Zuschmelzen	221°
Capacität des Ballons	303 CC.
Zurückgebliebene Luft	0 CC.
Barometerstand	751 MM.

Die gefundene Dampfdichte ist 7,520, während die theoretische 6,86 beträgt. Diese Differenz findet theils dadurch eine Erklärung, dass ein fester Rückstand im Ballon blieb, theils auch dadurch, dass die Bestimmung der Capacität des Ballons ungenau wird, weil das Quecksilber auf die Verbindung einwirkt und als Chlor-Bromquecksilber im Ballon zurückbleibt.

Das Phosphoroxychlorbromür ist eine wasserhelle, sehr bald gelb werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 135 bis 137° siedet, und viel schwerer als Wasser ist. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 2,059. Von Wasser wird es sofort, wenn auch nicht lebhaft, unter Bildung von Phosphorsäure zersetzt.

Die Einwirkung von Brom auf das Aethylphosphorigsäurechlorür geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$PC_2H_5OCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br.$$

Diese Zersetzung ist vollkommen glatt, so dass von beiden Producten theoretische Mengen erhalten werden.

Jod scheint auf das Aethylphosphorigsäurechlorür in gleicher Weise einzuwirken. Es wird Jodäthyl gebildet, aber es ist mir nicht gelungen, die entsprechende Phosphoroxychlorjodverbindung zu gewinnen.

Butylphosphorigsäurechlorür.

Diese Verbindung wurde gelegentlich einer Darstellung von Butylchlorür (aus zwei Aequivalenten Dreifach-Chlorphosphors und drei Aequivalenten Butylalkohol) erhalten. Aus der Portion des

Rohproducts, welche über 130° siedete, wurde die Verbindung von 154 bis 156° Siedetemperatur abgeschieden. Da indess der angewandte Butylalkohol sehr viel Amylalkohol enthielt, so würde auch die Amylverbindung gebildet und dadurch das Fractioniren erschwert. Die Analyse zeigt, dass das Butylphosphorigsäurechlorür noch etwas von der Amylverbindung beigemengt enthielt. Die kleine Menge des Materials liess weiteres Fractioniren nicht zu.

I. 0,301 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,309 Kohlensäure und 0,152 Wasser = 27,99 Proc. Kohlenstoff und 5,62 Proc. Wasserstoff.

II. 0,319 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,5185 Chlorsilber und 0,004 metallisches Silber = 40,62 Proc. Chlor.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
P	31	17,71	—	—
C_4	48	27,42	27,99	—
H_9	9	5,14	5,62	—
O	16	9,16	—	—
Cl_2	71	40,57	—	40,62
	175	100,00		

Das Butylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 154 bis 156° constant siedet. Das specifische Gewicht wurde bei 0° = 1,191 gefunden. Sein Geruch ist dem des Dreifach-Chlorphosphors und Chlorbutyls ähnlich.

Vom Wasser wird der Körper augenblicklich zersetzt in phosphorige Säure und Butylalkohol, den man sofort obenauf schwimmen sieht.

Amylphosphorigsäurechlorür.

Wie die vorhergehende Verbindung ist auch diese bei der Darstellung des Chloramyls aus Dreifach-Chlorphosphor und Amylalkohol gewonnen. 400 Grm. Amylalkohol gaben etwa 180 Grm. Chloramyl und 40 Grm. Amylphosphorigsäurechlorür. Aus der über 150° siedenden Portion des Rohproducts wurde letzteres nach einigen Destillationen als eine constant bei 173° siedende Flüssigkeit abgeschieden.

I. 0,256 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,2925 Kohlensäure und 0,1425 Wasser = 31,16 Proc. Kohlenstoff und 6,18 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2385 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3555 Chlorsilber und 0,0065 metallisches Silber = 37,76 Proc. Chlor.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
P	31	16,40	—	—
C_5	60	31,74	31,16	—
H_{11}	11	5,82	6,18	—
O	16	8,48	—	—
Cl_2	71	37,56	—	37,76
	189	100,00		

Das Amylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 173° siedet und fast ohne Rückstand destillirt. Sie ist schwerer als Wasser, hat bei 0° ein specifisches Gewicht von 1,109. Ihr Geruch erinnert an den des Dreifach-Chlorphosphors und des Chloramyls.

Auf Wasser wirkt das Amylphosphorigsäurechlorür ziemlich lebhaft ein, unter Bildung von Amylalkohol. Beim nachherigen Erhitzen im Wasserbad erfolgt vollständige Spaltung in Amylalkohol und phosphorige Säure. — Mit Brom ist die Reaction sehr stark. Die Producte sind wie bei dem Aethylphosphorigsäurechlorür: Bromamyl und Phosphoroxychlorbromür, nur ist es schwer beide zu trennen, da ihre Siedepunkte einander sehr nahe liegen.

Es gelang mir nicht, zwei Atome Chlor im Dreifach-Chlorphosphor durch Alkoholreste zu substituiren. Wenn man zwei Aequivalente Aethylalkohol mit einem Aequivalent Dreifach-Chlorphosphor zusammenbringt, so bekommt man fast ausschliesslich Phosphorigsäureäther, der bei der Destillation grösstentheils zersetzt wird.

Die phosphorige Säure ist bis jetzt die einzige anorganische Säure, bei welcher man die Atomigkeit von der Basicität unterscheiden muss. In dieser Beziehung ist sie der Milchsäure ähnlich, wodurch die Vermuthung rege wird, dass beide gleichwerthige Wasserstoffatome enthalten möchten. Indessen liessen schon die bekannten Thatsachen solche Beziehungen bezweifeln. Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen, habe ich die vorstehend beschriebenen Versuche ausgeführt.

Die Salze der phosphorigen Säure sind denen der mehratomigen Säuren vollkommen analog. Es existiren nur Salze mit einem und zwei Atomen Metall. Das dritte Wasserstoffatom der phosphorigen Säure lässt sich auf gewöhnliche Weise nicht durch Metalle vertreten; die physikalischen Eigenschaften der phosphorig-

sauren Alkalien lassen die Behandlung mit Kalium oder Natrium nicht zu, wodurch man aus dem milchsauren Natron das Dinatriumlactat bekommt.

Die Gegenwart des alkoholischen Wasserstoffs in der Milchsäure macht die Existenz von zweierlei Formen neutraler Aether und die Isomerie der Aethylomilchsäure mit dem monoäthylirten Aether möglich. Bei der phosphorigen Säure haben wir ebenfalls zweierlei neutrale Aether, die mit drei und die mit zwei Atomen Alkoholradicals. Die ersteren sind die von Railton entdeckten, $P(C_2H_5)_3O_3$ Aethyläther und $P(C_5H_{11})_3O_3$ Amyläther, welche die Fähigkeit des durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoffatoms, durch Alkoholradicale ersetzt zu werden, aufs Klarste zeigen. Von der zweiten Form kennt man zur Zeit nur die von Wurtz dargestellte Verbindung $P(C_5H_{11})_2HO_3$, welche mit der diamylphosphorigen Säure isomer sein wird. Obgleich letztere noch nicht bekannt ist, so haben wir doch eine ihr ganz analoge Verbindung, die einbasische diäthylphosphorige Säure $P(C_2H_5)_2HO_3$ Railton's. So sehr nun die Derivate der phosphorigen Säure in diesen Punkten denen der Milchsäure ähneln, so stellen sich doch bei genauer Betrachtung des chemischen Verhaltens dieser Körper beträchtliche Differenzen heraus. Während z. B. im Diäthyläther der Milchsäure die beiden Atome Aethyl ganz verschiedene Functionen haben, da das eine von ihnen so leicht ausgeschieden wird, und die resultirende Aethylomilchsäure kaum den Charakter der Aethersäuren an sich trägt, weil sie sich so ungemein schwer in Alkohol und Säure spalten lässt, scheint im Gegentheil durchaus keine Differenz zwischen den einzelnen Aethylatomen des Phosphorigsäureäthers stattzufinden. Ganz regelmässige Reactionen führen uns durch die diäthylphosphorige und vermuthlich auch monoäthylphosphorige Säure zur phosphorigen. Ferner sind die letzteren Aethersäuren leicht in Alkohol und phosphorige Säure spaltbar und gleichen somit in dieser Beziehung den Aethersäuren der mehrbasischen Säuren.

Das Chlor der phosphorigen Säure ist dem der Milchsäure auch nur der Formel und nicht dem chemischen Verhalten nach ähnlich. Während die beiden Chloratome im Chlorlactyl (Chlorpropionsäurechlorid) sehr scharf unterschieden werden können, verhalten sich die drei Chloratome im Dreifach-Chlorphosphor den Reagentien gegenüber vollkommen gleich. Bei der Behandlung mit Wasser werden sie sämmtlich durch Wasserreste substituirt, was beim Chlorlactyl nicht der Fall ist. Dieselbe Verschiedenheit herrscht auch zwischen dem Chlorproprionsäureäther und Aethylphosphorigsäurechlorür, in welchem letzteren die Chloratome ebenfalls durch Wasserreste substituirt werden können. Es sind also diesen Reactionen

zufolge der Dreifach-Chlorphosphor und das Aethylphosphorigsäurechlorür den Chloriden der mehrbasischen Säure zur Seite zu stellen.

Der alkoholische Wasserstoff der Milchsäure kann bekanntlich durch Säureradicale substituirt werden; dass dieses auch bei der phosphorigen Säure der Fall ist, beweist die Existenz der kürzlich von mir beschriebenen (Ann. Chem. Pharm., **133**, 317) acetopyrophosphorigen Säure, $P_2(C_2H_3O)H_3O_5$. Diese Säure liefert ferner einen Beweis für die Nichtgleichwerthigkeit der Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure. Das neutrale acetopyrophosphorsaure Kali, $P_2(C_2H_3O)HK_2O_5$, vermag an Stelle des Wasserstoffs kein Metall mehr aufzunehmen, und zeigt, dass die acetopyrophosphorige Säure zweibasisch ist. Wären nun die drei Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure gleichwerthig, so müsste die acetopyrophosphorige Säure dreibasisch sein. Diese Verbindung muss also von der zweibasischen pyrophosphorigen Säure $P_2H_4O_5$ abgeleitet werden, und zeigt hiermit, dass das Acetyl den durch die Metalle nicht vertretbaren Wasserstoff der phosphorigen Säure ersetzt.

Ich habe mich mehrmals bemüht, die acetophosphorige Säure darzustellen, allein ohne Erfolg. Nur bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Phosphorigsäureäther konnte man die Bildung der entsprechenden acetylirten Verbindung vermuthen, da sich hierbei sehr viel Chloräthyl bildet, und das Product mit Schwefelsäure gekocht gleich den charakteristischen Geruch nach Essigäther zeigt. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den Körper rein zu bekommen.

Die für die Existenz des alkoholischen Wasserstoffs in der Milchsäure so wichtige Reaction mit der Bromwasserstoffsäure, wobei Brompropionsäure entsteht, giebt bei Anwendung auf phosphorige Säure kein Resultat. Die Bromwasserstoffsäure wirkt ganz und gar nicht darauf ein.

Fassen wir die Analogieen und Verschiedenheiten der beiden Säuren nochmals kurz zusammen. In beiden sind nicht alle basische Wasserstoffatome gleichwerthig: das ungleichwerthige Wasserstoffatom kann in beiden Säuren durch Alkoholradicale, durch Säureradicale und vermuthlich auch durch Alkalimetalle vertreten werden. Sobald aber diese Wasserstoffatome durch Elemente oder zusammengesetzte Gruppen ersetzt sind, sehen wir bei den Derivaten der Milchsäure und der phosphorigen Säure entschiedene Verschiedenheiten. Die Phosphorigsäurederivate sind, wie wir gesehen haben, denen der mehrbasischen und nicht denen der mehratomigen Säuren ähnlich, woraus auf die mehr elektropositive (basische) Natur des durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoffatoms der phosphorigen Säure, verglichen mit dem Alkoholwasserstoff der Milch-

säure, geschlossen werden kann. In der phosphorigen Säure haben wir somit nicht den eigentlichen Alkoholwasserstoff, sondern einen Wasserstoff, der im Vergleich mit diesem viel näher dem eigentlichen Metallwasserstoff steht.

Diese Verschiedenheit des Wasserstoffs der phosphorigen Säure und der Milchsäure kann durch den ungleichen Einfluss einerseits des Kohlenstoffs, andererseits des Phosphors auf den Charakter des Wasserstoffs hervorgebracht werden. Betrachten wir zunächst die Verbindungen dieser Elemente mit dem Wasserstoff. Im Grubengas können wir den Wasserstoff nicht direct durch ein Metall substituiren, was bei dem Phosphorwasserstoff verhältnissmässig leicht von Statten geht. Hier sehen wir schon, dass der Phosphor dem Wasserstoff einen viel basischeren Charakter verleiht. Auch die Chlorverbindungen beider Elemente sind vollkommen verschieden; die Phosphorverbindungen sind durch Wasser unter Bildung entsprechender Säuren zersetzbar, was bei den Kohlenstoffverbindungen nie der Fall ist. — Auch aus Folgendem ersieht man die mehr acide Natur des Phosphors im Vergleich mit dem Kohlenstoff. Betrachten wir nämlich die ungemein grosse Anzahl organischer Säuren, so finden wir nie, dass eine zweibasische Säure sich von der einbasischen durch ein Sauerstoffatom unterscheidet. Wir sehen vielmehr, dass ein hinzutretendes Sauerstoffatom nur die Atomigkeit und nicht die Basicität erhöht, und folglich den Wasserstoff nur in den alkoholischen überführt. Ein Vergleich der Glycole und des Glycerins mit den einatomigen Alkoholen, der Homologe der Glycolsäure mit denen der Essigsäure, der Salicylsäure mit der Benzoesäure, lässt dieses Verhalten besonders deutlich hervortreten. Um diesen alkoholischen Wasserstoff in den Metallwasserstoff überzuführen, ist wiederum die Mitwirkung des Sauerstoffs nöthig, und zwar muss hierbei der Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff substituiren. Der Alkohol geht dadurch in Essigsäure, die Glycolsäure in Oxalsäure u. s. w. über. Ganz anders verhalten sich in dieser Beziehung die Phosphorverbindungen. Hier genügt schon ein einziges hinzutretendes Sauerstoffatom, um den Wasserstoff in den metallischen überzuführen, wie aus folgender Reihe deutlich hervorgeht:

Unterphosphorige Säure . . PH_3O_2 einbasich
Phosphorige Säure . . . . PH_3O_3 zweibasisch
Phosphorsäure . . . . . . PH_3O_4 dreibasisch.

IV.

Ueber eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen.

Von Alexander Saytzeff aus Kasan.

(Annalen der Chemie, Bd. **139**, S. 354.)

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefeläthyl hat v. Oefele[1]) zwei Atome Sauerstoff zum letzteren hinzuaddirt und so das Diäthylsulfon: $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$ erhalten. In der Hoffnung, analoge Verbindungen darzustellen, unterwarf ich die Schwefelverbindungen anderer Alkoholradicale dem Einfluss desselben Oxydationsmittels. Die Bearbeitung des Schwefelamyls, Schwefelbutyls und Schwefelamyläthyls führten jedoch zu anderen Resultaten, als den von v. Oefele bei der Oxydation des Schwefeläthyls gewonnenen. Die genannten Schwefelverbindungen nehmen von der rauchenden Salpetersäure nicht wie das Schwefeläthyl zwei, sondern nur ein Atom Sauerstoff auf. Ich schlage vor, diese neue Reihe der von den Schwefelverbindungen der Alkoholradicale sich ableitenden Körper kurzweg als die Oxyde derselben zu bezeichnen.

Diamylschwefeloxyd: $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} SO.$

Fügt man Schwefelamyl tropfenweise zu rauchender Salpetersäure, so bringt jeder Tropfen ein lebhaftes Zischen hervor, und die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr, dass die Reaction nicht durch Erhitzen von aussen unterstützt zu werden braucht. Das Schwefelamyl löst sich in der Salpetersäure zu einer homogenen stark sauren Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser ein gelbliches leichtes Oel abscheidet. Letzteres wird abgehoben, mit Wasser und zuletzt zur vollständigen Entfernung der Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen. Es erstarrt dann mitunter sofort, oft aber erst nach einiger Zeit, zu einer gelblichen krystallinischen Masse. Die Krystalle werden auf einem Filter mit kaltem Wasser abgewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Man

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 86.

erhält sie jedoch auf diese Weise nicht ganz rein und immer etwas gefärbt. Um sie von jeder fremden Beimengung zu befreien, bringt man sie am besten auf einen Trichter und überlässt sie einige Tage sich selbst. Sie schmelzen hierbei oberflächlich und die abfliessende geschmolzene Masse nimmt die Verunreinigungen mit fort. Die oberen Schichten der auf dem Trichter befindlichen Masse bestehen dann aus ganz reiner farbloser Substanz.

Die Analysen[1]) gaben folgende Resultate:

I. 0,2550 Grm. lieferten 0,5870 Kohlensäure und 0,2650 Wasser, entsprechend 62,78 Proc. Kohlenstoff und 11,55 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1880 Grm. gaben 0,4370 Kohlensäure und 0,1980 Wasser, entsprechend 63,39 Proc. Kohlenstoff und 11,70 Proc. Wasserstoff.

III. 0,1950 Grm. gaben 0,4495 Kohlensäure und 0,2035 Wasser, entsprechend 62,86 Proc. Kohlenstoff und 11,60 Proc. Wasserstoff.

IV. 0,3780 Grm. lieferten 0,8700 Kohlensäure und 0,3930 Wasser, entsprechend 62,77 Proc. Kohlenstoff und 11,55 Proc. Wasserstoff.

V. 0,7260 Grm. gaben 0,8680 schwefelsauren Baryt, entsprechend 16,42 Proc. Schwefel.

VI. 0,5380 Grm. gaben 0,6405 schwefelsauren Baryt, entsprechend 16,35 Proc. Schwefel.

Hieraus berechnet sich die Formel $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} SO$:

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{10}	120	63,15	62,78	63,39	62,86	62,77	—	—
H_{22}	22	11,58	11,58	11,70	11,60	11,55	—	—
S	32	16,84	—	—	—	—	16,42	16,35
O	16	8,43	—	—	—	—	—	—
	190	100,00						

Das Diamylschwefeloxyd krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, die schon zwischen 37 und 38° schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich; concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nehmen es sehr leicht auf und lassen es auf Zusatz von Wasser in Gestalt einer öligen Flüssigkeit unverändert wieder fallen.

[1]) Alle Verbrennungen wurden mit einem Gemenge von chromsaurem Blei und Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom ausgeführt. Der Schwefel wurde durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk und zuletzt ebenfalls im Sauerstoffstrom bestimmt.

Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren das Diamylschwefeloxyd zu Schwefelamyl. Zinkäthyl, Jodäthyl und Jodamyl sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Jodwasserstoffsäure reagirt unter Abscheidung von Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Oxyd. Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr vermehrt die Ausscheidung von Jod. Es bildet sich ein braunes, im Wasser unlösliches öliges Liquidum, das nicht destillirbar ist und nicht rein erhalten werden konnte, weshalb ich dasselbe nicht näher untersuchte.

Bei dem Versuch, das Diamylschwefeloxyd zu destilliren, zersetzt sich dasselbe unter Ausgabe unangenehm riechender schwefelhaltiger Producte. Es scheint sich sogar schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade zu zersetzen, da es hierbei fortwährend sauer riechende Dämpfe aushaucht.

Zu dem Diamylschwefeloxyd noch ein Atom Sauerstoff hinzuzuaddiren, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren wurden letztere zertrümmert. Chromsäure, Jodsäure und andere Oxydationsmittel sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf dasselbe; beim Erhitzen führen sie entweder eine vollständige Zerstörung der Substanz herbei, oder lassen sie unverändert.

Die nach der Abscheidung des Diamylschwefeloxyds mit Wasser hinterbleibende stark salpetersaure Flüssigkeit wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Salpetersäure sich verflüchtigt hatte. Durch Neutralisation der rückständigen Lösung mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen des Filtrats erhielt ich eine geringe Menge eines in fettig anzufühlenden Blättchen krystallisirenden Barytsalzes, das seinen Eigenschaften und seinem Bariumgehalt nach amylschwefelsaurer Baryt war.

0,4540 Grm. gaben 0,2405 schwefelsauren Baryt, entsprechend 31,14 Proc. Barium. Die Theorie verlangt 31,20 Proc. Ba.

Die Amylschwefelsäure bildet sich jedoch unter den Umständen, unter denen ich die Oxydation des Schwefelamyls vorgenommen habe und die oben angegeben sind, in so geringer Menge, dass ich aus 30 Grm. Schwefelamyl kaum eine zur Barytbestimmung ausreichende Quantität des Barytsalzes erhalten konnte.

$$\text{Dibutylschwefeloxyd: } \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\} SO.$$

Diese Verbindung wurde durch Oxydation des Schwefelbutyls in gleicher Weise wie die vorhergehende gewonnen. Da ich nirgends eine Angabe über das Schwefelbutyl finden konnte, so lasse ich hier eine kurze Beschreibung desselben folgen.

Zur Darstellung des Schwefelbutyls kocht man ein Gemenge von Chlorbutyl und einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium in einem Kolben, der mit einem aufwärts steigenden Kühlrohr verbunden ist, ungefähr 10 Stunden lang. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oel abgehoben, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Was zwischen 176 und 185° übergeht, wird gesondert aufgefangen.

Die Analyse der zwischen diesen Temperaturen siedenden Flüssigkeit zeigt, dass sie reines Schwefelbutyl ist.

0,445 Grm. lieferten 0,31470 Kohlensäure und 0,1630 Wasser, entsprechend 65,49 Proc. Kohlenstoff und 12,53 Proc. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	65,75	65,49
H_{18}	18	12,23	12,53
S	32	21,92	—
	146	100,00	

Das Schwefelbutyl besitzt den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch der analogen Schwefelverbindungen. Es ist leichter als Wasser und wird von demselben nicht gelöst. Mit Alkohol und Aether ist es leicht mischbar. Sein specif. Gewicht beträgt bei 0° 0,849.

Die Oxydation des Schwefelbutyls erfolgt wie beim Schwefelamyl. Die Reaction ist auch hierbei sehr heftig und es wird viel Wärme entbunden. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit wenig Wasser, so sondert sie sich in zwei Schichten. Die untere Schicht, welche hauptsächlich aus Salpetersäure besteht, wird auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine dicke, fast farblose Flüssigkeit. Zur Analyse wurde dieselbe im Vacuum getrocknet.

I. 0,1690 Grm. lieferten 0,3650 Kohlensäure und 0,1710 Wasser, entsprechend 58,9 Proc. Kohlenstoff und 11,24 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1770 Grm. gaben 0,3820 Kohlensäure und 0,1780 Wasser, entsprechend 58,86 Proc. Kohlenstoff und 11,17 Proc. Wasserstoff.

III. 0,2365 Grm. gaben 0,3410 schwefelsauren Baryt, entsprechend 19,80 Proc. Schwefel.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\} SO$.

Berechnet			Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	59,25	58,90	58,86	—
H_{18}	18	11,11	11,24	11,17	—
S	32	19,75	—	—	19,80
O	16	9,89	—	—	—
	162	100,00.			

Die ölartige obere Schicht zeigt eine saure Reaction. Sie wird mit etwas Wasser versetzt, mit kohlensaurem Natron gewaschen und mit Aether geschüttelt. Die nach Entfernung des Aethers hinterbleibende, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe getrocknet.

Die zu den nachstehenden Analysen benutzten Proben rühren von verschiedenen Darstellungen her.

I. 0,2330 Grm. gaben 0,4970 Kohlensäure und 0,2330 Wasser, entsprechend 58,17 Proc. Kohlenstoff und 11,11 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1290 Grm. gaben 0,2705 Kohlensäure und 0,1310 Wasser, entsprechend 57,19 Proc. Kohlenstoff und 11,28 Proc. Wasserstoff.

III. 0,2190 Grm. gaben 0,4540 Kohlensäure und 0,2135 Wasser, entsprechend 56,54 Proc. Kohlenstoff und 10,83 Proc. Wasserstoff.

IV. 0,2940 Grm. lieferten 0,3915 schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,32 Proc. Schwefel.

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	59,25	58,17	57,19	56,54	—
H_{18}	18	11,11	11,11	11,28	10,83	—
S	32	19,75	—	—	—	18,32
O	16	9,89	—	—	—	—
	162	100,00				

Diese Analysen zeigen, dass die analysirte Substanz der Hauptsache nach Dibutylschwefeloxyd ist. Der zu niedrig gefundene Kohlenstoff- und Schwefelgehalt rührt jedenfalls von einer Beimengung höherer Oxydationsproducte des Schwefelbutyls her.

Das Dibutylschwefeloxyd ist in reinem Zustande eine farblose dicke Flüssigkeit, die erst in einer Kältemischung zu einer krystallinischen, schon unter 0° schmelzenden Masse erstarrt.

Es ist nicht destillirbar und zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausgabe unangenehm riechender Dämpfe. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, eben so in concentrirter Salpeter-

säure, aus welcher es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren das Dibutylschwefeloxyd zu Schwefelbutyl.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefelbutyl bildet sich ausser dem Dibutylschwefeloxyd auch noch eine geringe Menge einer organischen schwefelhaltigen Säure, die jedenfalls Butylschwefelsäure ist. Leider entsteht dieselbe nur in so kleiner Quantität, dass es mir nicht möglich war, ihre Natur durch die Analyse festzustellen.

Amyläthylschwefeloxyd: $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO.$

Das zur Darstellung dieses Oxydes nöthige Schwefelamyläthyl wurde auf folgende Weise gewonnen:

In einen durch Eiswasser abgekühlten Kolben, der mit einem umgekehrten Kühlrohr verbunden war, wurde mit Aether verdünntes Amylmercaptan und die zur Bildung von Natrium-Amylmercaptid erforderliche Menge Natrium gebracht. Nach beendigter Reaction destillirte ich den Aether im Wasserbade ab und versetzte die Masse mit der nöthigen Menge Jodäthyl. Nach 5- bis 6 stündigem Erhitzen dieses Gemenges im Wasserbade wurde es in Wasser gegossen und die sich abscheidende Oelschicht abgehoben, getrocknet und rectificirt. Bei 80° ging etwas Jodäthyl über, bei 120° eine geringe Menge Amylmercaptan und von da ab stieg das Thermometer sehr rasch, bis es bei 155° wieder constant blieb; zwischen dieser Temperatur und 160° destillirte die Flüssigkeit fast bis auf den letzten Tropfen über. Diese letztere Fraction wurde für sich rectificirt und das bei 158 und 159° Uebergehende gesondert aufgefangen und analysirt:

I. 0,2770 Grm. gaben 0,6440 Kohlensäure und 0,3045 Wasser, entsprechend 63,40 Proc. Kohlenstoff und 12,21 Proc. Wasserstoff.

II. 0,3640 Grm. lieferten 0,6485 schwefelsauren Baryt, entsprechend 24,46 Proc. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II.
C_1	84	63,63	63,40	—
H_{16}	16	12,12	12,21	—
S	32	24,25	—	24,46
	132	100,00		

Das Schwefelamyläthyl ist eine farblose, stark lauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Es ist leichter als Wasser; sein specif. Gewicht beträgt bei 0° = 0,852. Es siedet bei

158 bis 159°. Carius[1]), welcher das Schwefelamyläthyl durch Behandlung des Disulfophosphorsäureäthyläthers mit Amylalkohol dargestellt, und Linnemann[2]), der es aus einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium in absolutem Alkohol und Jodamyl gewonnen hat, geben dessen Siedepunkt bei 132 bis 133,5° an. Ich kann mir diese Differenz um so weniger erklären, als sie, wie aus den von diesen Chemikern angeführten Analysen hervorgeht, keineswegs einer Verunreinigung des Products zuzuschreiben ist. Vielleicht haben wir es hier mit einem Fall von Isomerie zu thun, und es wäre nicht ohne Interesse, zu constatiren, ob das aus Natriumäthylmercaptid und Jodamyl darzustellende Schwefeläthylamyl identisch ist mit der von Carius und Linnemann beschriebenen Verbindung.

Die Oxydation des Schwefelamyläthyls erfolgte in derselben Weise, wie bei den bereits angeführten Schwefelverbindungen. Die salpetersaure Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein grosser Theil der Salpetersäure verdampft war. Der mit etwas Wasser verdünnte Rückstand wurde dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers das Schwefelamyläthyloxyd als eine dicke gelbliche Flüssigkeit.

Zu den Analysen I bis IV wurde die Substanz auf dem Wasserbade, zu V und VI mit der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,3020 Grm. gaben 0,6100 Kohlensäure und 0,2895 Wasser entsprechend 55,08 Proc. Kohlenstoff und 10,65 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1760 Grm. gaben 0,3565 Kohlensäure und 0,1690 Wasser, entsprechend 55,24 Proc. Kohlenstoff und 10,67 Proc. Wasserstoff.

III. 0,2185 Grm. gaben 0,4410 Kohlensäure und 0,2150 Wasser, entsprechend 55,04 Proc. Kohlenstoff und 10,93 Proc. Wasserstoff.

IV 0,2960 Grm. gaben 0,4490 schwefelsauren Baryt, entsprechend 20,83 Proc. Schwefel.

V. 0,2390 Grm. gaben 0,4970 Kohlensäure und 0,2355 Wasser, entsprechend 56,71 Proc. Kohlenstoff und 10,95 Proc. Wasserstoff.

VI 0,2395 Grm. gaben 0,3780 schwefelsauren Baryt, entsprechend 21,67 Proc. Schwefel.

1) Ann. Chem. Pharm., **119**, 313. — 2) Daselbst, **120**, 61

Berechnet			Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_7	84	56,75	55,08	55,24	55,04	—	56,71	—
H_{16}	16	10,81	10,65	10,67	10,93	—	10,95	—
S	32	21,63	—	—	—	20,83	—	21,67
O	16	10,81	—	—	—	—	—	—
	148	100,00						

Der bei den vier ersten Analysen zu niedrig gefundene Kohlenstoff- und Schwefelgehalt zeigt, dass die Substanz beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine Zersetzung erleidet; die Uebereinstimmung der bei der V. und VI. Analyse gefundenen Zahlen mit den von der Theorie verlangten zeigt jedoch deutlich, dass die analysirte Substanz wirklich Schwefelamyläthyloxyd war.

Das Schwefelamyläthyloxyd lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. In einer Kältemischung erstarrt es zu einer schon unter 0°C. schmelzenden Krystallmasse. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren es zu Schwefelamyläthyl.

Auch bei Oxydation des Schwefelamyläthyls mit rauchender Salpetersäure habe ich das Auftreten einer schwefelhaltigen organischen Säure beobachtet; die Menge derselben ist jedoch so gering, dass ich keine zur Ausführung einer Analyse genügende Portion eines Salzes derselben gewann.

Ich beabsichtige noch, das Verhalten des Schwefelmethyls gegen rauchende Salpetersäure zu studiren, und hoffe auch, aus dem Schwefeläthyl durch eine gemässigte Oxydation eine den beschriebenen Oxyden entsprechende Verbindung zu erhalten.

V.

Ueber äthylschweflige Säure.

Von Georg Wischin.

(Annalen der Chemie, Bd. 139, S. 364; 1866.)

Es lag ursprünglich in meiner Absicht, die Ansicht des Prof. Kolbe über die Constitution der organischen Derivate der Schwefelsäure experimentell zu bestätigen; ich hoffte, die Aethylschwefel-

säure durch eine analoge Reaction synthetisch darzustellen, welche Wanklyn zur Synthese der Propionsäure geführt hat. Damit hätte die Analogie in der Constitution der Derivate der zweibasischen Kohlensäure und der zweibasischen Schwefelsäure, welche bekanntlich schon vor langer Zeit von Kolbe ausgesprochen ist, eine neue Stütze erhalten.

Um in der angedeuteten Weise zur Synthese der Aethylschwefelsäure zu gelangen, liess ich Zinkäthyl auf das Anhydrid der Schwefelsäure einwirken.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

Etwa 5 Grm. Zinkäthyl wurden in ein dünnwandiges Proberöhrchen eingeschmolzen; in ein zweites Röhrchen brachte ich die äquivalente Menge wasserfreier Schwefelsäure. Diese Röhrchen wurden in ein weiteres, sehr dickwandiges Glasrohr gebracht, welches, nachdem dasselbe mit trockener Kohlensäure gefüllt worden war, vor der Glasbläserlampe zugeschmolzen wurde. Durch Aufklopfen des weiteren Rohres wurden die Proberöhrchen zerschellt und so beide Flüssigkeiten plötzlich mit einander gemischt.

Da diese beiden Substanzen mit der äussersten Heftigkeit auf einander wirken, muss man, um sich im Falle einer Explosion vor Verletzung zu schützen, die Glasröhre an einen langen Stock festbinden und durch Hin- und Herschütteln die Proberöhrchen zum Zerschellen bringen; auch ist es gerathen, die Schwefelsäure im flüssigen Zustande anzuwenden, weil im anderen Falle durch die grosse Oberfläche, welche dem Zinkäthyl geboten wird, die Reaction so stürmisch verläuft, dass auch sehr dickwandige Glasröhren unter furchtbarer Explosion zertrümmert werden. Nach dem vollständigen Erkalten des Rohres lässt man die mit grosser Gewalt ausströmenden Gase durch Aufblasen der äussersten Spitze desselben entweichen. Das ausströmende Gasgemenge ist brennbar und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen; zuletzt entweichen bedeutende Quantitäten von schwefliger Säure.

Der Röhreninhalt ist ganz fest und durch ausgeschiedene Kohle schwarz gefärbt. Er entwickelt mit Salzsäure übergossen Schwefelwasserstoff, und ist hauptsächlich ein Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd, Schwefelzink, etwas metallischem Zink und dem Zinksalze einer schwefelhaltigen organischen Säure. Diese Masse wurde mit heissem Wasser aufgenommen, abfiltrirt, das Filtrat mit Barytwasser gekocht, durch die Flüssigkeit Kohlensäure durchgeleitet, abermals gekocht und heiss filtrirt. Da die Lösung immer noch etwas bräunlich gefärbt war, wurde sie mit etwas Thierkohle entfärbt und hernach zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es bildete sich über Nacht eine ziemlich feste

Krystallrinde, welche abgenommen, zwischen Fliesspapier gepresst, bei 100° getrocknet und analysirt wurde.

Eine durch Erhitzen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Glühen im Platintiegel ausgeführte Barytbestimmung ergab folgende Resultate:

0,1264 Grm. gaben 0,0906 $Ba_2O . SO_3$, entsprechend 42,17 Proc. Ba.
0,2057 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1108 CO_2 und 0,0590 H_2O, entsprechend 14,68 Proc. C. und 3,16 Proc. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_2H_5SO_2Ba$.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	14,86	14,68
H_5	5	3,09	3,16
S	32	19,82	—
O_2	32	19,82	—
Ba	65,5	42,41	42,17
	161,5	100,00	

Durch Einwirkung von Aethylzink auf das Anhydrid der Schwefelsäure entsteht also nicht, wie ich erwartet hatte, Aethylschwefelsäure, sondern äthylschweflige Säure, $C_2H_5[SO]OH$, ein Substitut der zweibasischen schwefligen Säure, worin eines der extraradicalen Sauerstoffatome durch Aethyl vertreten ist.

Von der Bildung der äthylschwefligen Säure kann man sich sehr leicht Rechenschaft geben, wenn man annimmt, dass die Wirkung des Zinkäthyls zunächst in einer Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure besteht, welche letztere durch eine weitere Menge von Aethylzink sofort in äthylschwefligsaures Zinkoxyd übergeführt wird, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$(SO_2.O)_2 + (C_2H_5)_2Zn = SO_2 + SO_2\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Zn + (C_2H_5)_2;$$

$$2SO_2 + (C_2H_5)_2Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_5\left[SO_2\right]O\\C_2H_5\left[SO_2\right]O\end{matrix}\right\}Zn.$$

Diese Annahme steht allerdings nicht im Einklange mit den Versuchen von Hobson, welcher durch Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure nicht äthylschweflige Säure, sondern eine schwefelhaltige Säure von viel complicirterer Zusammensetzung erhalten hat, die er mit dem Namen äthyltrithionige Säure belegte und nach der Formel $C_4H_5(S_3O_5).HO$ (alte Atomgewichte) zusammengesetzt betrachtet.

Der höchst bemerkenswerthe Umstand, dass sich die äthyltrithionige Säure unter denselben Bedingungen bildet, wo bei Anwen-

dung von Methylzink methylschweflige Säure entsteht, ja ein Blick auf Hobson's Formel für die äthyltrithionige Säure, die sich mit den Erfahrungen, welche man über die Sättigungscapacität des Schwefels und das empirische Gesetz bezüglich der paaren Atomzahlen hat, mit denen derselbe in allen seinen Verbindungen auftritt, nicht in Einklang bringen lässt: alles dies war, besonders da es mir gelang, die äthylschweflige Säure durch Reduction aus der Schwefelsäure zu gewinnen, sehr geeignet, Misstrauen in die Existenz der Hobson'schen Säure zu setzen. Eine Wiederholung von Hobson's Versuchen hat meine Zweifel vollkommen bestätigt, und ich werde nun zeigen, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure nicht, wie Hobson angiebt, äthyltrithionige, sondern äthylschweflige Säure entsteht.

Der Versuch wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie Hobson angegeben hat. In eine wasserklare, mit etwa dem fünfzigfachen Volumen an Aether verdünnte Lösung von Zinkäthyl wurde unter starker Abkühlung ein rascher Strom völlig getrockneter schwefliger Säure geleitet, und das Einleiten so lange fortgesetzt, bis keine Spur von schwefliger Säure mehr absorbirt wurde. Am Boden des Kolbens hatte sich eine durch den Einfluss des Aethers weiche, fadenziehende, mit einer grossen Anzahl Bläschen von schwefliger Säure durchsetzte Masse abgesetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit viel heissem Wasser gekocht und kochend abfiltrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem 90procentigen Alkohol vollkommen gereinigt.

Ich habe bei verschiedenen Darstellungen des Zinksalzes Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass man bei Anwendung von vollkommen wasserklarem Zinkäthyl viel früher zum Ziele gelangt, weil sich im anderen Falle leicht basische Salze bilden, welche erst durch zwei- bis dreimaliges Kochen mit Wasser vollständig zerlegt werden. — Die heisse alkoholische Lösung des Zinksalzes scheidet beim Erkalten sofort weiche, perlmutterglänzende, vom Alkohol vollständig durchtränkte Schüppchen aus. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol auf einem Trichter abtropfen gelassen, der durch die feinen Blättchen zurückgehaltene Alkohol durch absoluten Alkohol und dieser durch Aether verdrängt, in welchen Lösungsmitteln, wenn sie kalt angewendet werden, das Salz ganz unlöslich ist.

Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3308 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2208 CO_2 und 0,1390 H_2O, entsprechend 18,1 Proc. C. und 4,68 Proc. H.

0,2530 Grm. gaben nach Carius' neuester Methode der Schwefelbestimmung, mit Salpetersäure und chromsaurem Kali auf 270° erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt, 0,4430 Ba_2O, SO_3, entsprechend 24,03 Proc. S.

0,6350 Grm. in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt lieferten 0,1885 ZnO, entsprechend 23,85 Proc. Zn.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_{12}ZnO_5S_2$:

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	17,83	18,19
H_{12}	12	4,46	4,68
Zn	65	24,22	23,85
S_2	64	23,77	24,03
O_5	80	29,72	—
	269	100,00	

Die Bildungsweise, sowie die Resultate der vorstehenden Analysen rechtfertigen die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_5[SO]O \\ C_2H_5[SO]O \end{matrix}\right\} Zn + H_2O$. Es entsteht also bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure äthylschweflige Säure. Eine directe Krystallwasserbestimmung liess sich bei diesem Salze nicht ausführen, da dasselbe bei einer auch beträchtlich über 100° liegenden Temperatur sein Wasser nicht vollständig verliert und durch Steigerung der Temperatur unter Ausgabe übelriechender Dämpfe und Bräunung zersetzt wird.

Das äthylschwefligsaure Zinkoxyd bildet feine, weiche, atlasglänzende Schüppchen; es schmilzt weit unter 100°, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich; in kochendem Alkohol ist es schwer, in kaltem Alkohol und Aether unlöslich.

Aethylschwefligsaurer Baryt, $(C_2H_5)[SO]OBa$ (bei 100°), setzt sich durch Eindampfen seiner Lösung im luftleeren Raume an der Oberfläche in Krystallrinden ab; er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Da er mit dem aus wasserfreier Schwefelsäure und Zinkäthyl und nachheriges Behandeln mit Barytwasser dargestellten Barytsalze täuschende Aehnlichkeit hatte, unterliess ich eine Analyse desselben.

Aethylschwefligsaures Silberoxyd, $(C_2H_5)[SO]OAg$, erhielt ich durch Neutralisation einer Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Silberoxyd und Eindampfen der Lösung im Vacuum unter Lichtabschluss. Es krystallisirt in harten, stark glänzenden Blättchen, die sich auch bei vollkommenem Lichtabschluss ein wenig schwärzen; ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,3567 Grm. lieferten 0,1905 Ag, entsprechend 53,44 Proc. Ag; die Formel verlangt 53,72 Proc.

Aethylschwefligsaures Kupferoxyd, $\left.\begin{matrix} C_2H_5[SO]O \\ C_2H_5[SO]O \end{matrix}\right\} Cu$, erhielt ich durch genaues Ausfällen einer Lösung des Barytsalzes mit einer Kupfervitriollösung. Es bildet eine intensiv grüne Lösung, die beim Eindampfen eine schmutzig grüne, ins Bräunliche überspielende Farbe annimmt. Die Lösung wurde daher im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft. Es setzte sich an der Oberfläche eine blassgrün gefärbte krystallinische Kruste ab, welche zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei nahm das Salz eine intensiv grüne Farbe an, offenbar hatte es Krystallwasser verloren.

0,2918 Grm. lieferten 0,0930 CuO, entsprechend 25,47 Proc. Cu; die Formel verlangt 25,42 Proc.

Das äthylschwefligsaure Kupferoxyd bildet unansehnliche, blassgrün gefärbte, krystallinische Krusten, ist im Wasser sehr leicht löslich, zerfliesslich; über Schwefelsäure getrocknet nimmt es eine intensiv grüne Farbe an, indem es Wasser abgiebt. Dampft man seine concentrirte Lösung im Wasserbade ein, so wird das Salz braun und zersetzt sich unter Ausgabe übelriechender Dämpfe.

Die äthylschweflige Säure, durch genaues Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats im Vacuum erhalten, bildet einen dicken Syrup, schmeckt angenehm sauer und ist im Wasser in jedem Verhältnisse löslich. Ich benutzte den geringen Vorrath an freier Säure, um das Product der Oxydation derselben mit Salpetersäure zu untersuchen.

Aethylschweflige Säure wurde tropfenweise zu Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht zugefügt; die Oxydation verlief ruhig, ohne stürmische Einwirkung. Nachdem die Bildung salpetriger Dämpfe aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht und dann die Salpetersäure im Wasserbade in einer flachen Porcellanschale vollständig verjagt. Der zurückbleibende Syrup wurde mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine nicht unbeträchtliche Menge einer Substanz in Oeltropfen ausschied, welche sehr bald zu wohl ausgebildeten Krystallen erstarrten, die im Wasser unlöslich sind. Leider verhinderte mich Mangel an Material, näheren Aufschluss über die Natur dieses Körpers zu erlangen.

Die filtrirte Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, eingedampft und der Krystallisation überlassen. Es bildeten sich die für das Barytsalz der Aethylschwefelsäure so sehr charakteristischen prismatischen Tafeln. Die Krystalle wurden bei 100° getrocknet und analysirt.

0,3140 Grm. lieferten 0,2056 Ba_2O, SO_3, entsprechend 38,50 Proc. Ba; die Formel $C_2H_5[SO]OBa$ verlangt 38,59 Proc. Ba.

Ich glaube, dass die grosse Leichtigkeit, mit welcher die äthylschweflige Säure durch Oxydationsmittel in Aethylschwefelsäure übergeht, der von anderen Chemikern noch wenig getheilten Ansicht Kolbe's über die Constitution der letzteren eine sehr feste Stütze giebt. Es unterliegt danach keinem Zweifel, dass diese beiden Säuren zu einander in demselben Verhältnisse stehen, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure; beide müssen eine analoge Constitution haben. Da nun die äthylschweflige Säure entschieden der Aethylkohlensäure (Propionsäure) analog constituirt ist, so muss nothwendig auch die Aethylschwefelsäure von der zweibasischen Schwefelsäure in derselben Weise deriviren, wie sich die Propionsäure aus der Kohlensäure (C_2O_4) ableitet, d. h. durch Substitution eines extraradicalen Sauerstoffatoms durch Aethyl.

VI.

Kritische Bemerkungen zu Heintzel's Abhandlung [1]) über Triamidophenol.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. **100**, S. 375; 1867.)

Vor mehreren Jahren hat Dr. Lautemann das Verhalten der Pikrinsäure gegen Jodphosphor und Wasser untersucht [2]) und gefunden, dass dabei unter genau von ihm beschriebenen Umständen das Jodid eines sauerstofffreien Triammoniums entsteht: $\left.\begin{matrix}(\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_3}) \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} N_3J_3$, welches er Pikrammoniumjodid genannt hat.

Herr Dr. Heintzel (l. c.) hat neuerdings Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt und mit zahlreichen analytischen Belegen nachgewiesen, dass hierbei nicht Pikrammoniumchlorid, sondern die salzsaure Verbindung von Triamidophenol: $C_6H_3O, (H_2N)_3 . 3HCl$

1) Journ. prakt. Chem., **100**, 193 u. ff. — 2) Ann. Chem. Pharm., **125**, 1 ff.

(plus Zinnchlorid) entsteht, welches letztere sich von Lautemann's Pikramin durch den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet.

Diese Beobachtung hat bei Dr. Heintzel die Vermuthung erweckt, Lautemann möge sich geirrt haben, und die von diesem als Pikrammonium-Verbindungen beschriebenen Körper seien ungeachtet der ziemlich erheblichen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung nichts anderes als Triamidophenol-Verbindungen.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, hat Dr. Heintzel die Pikrinsäure auch mit Jodphosphor und Wasser behandelt, und in der That gefunden, dass sich hierbei nicht Pikrammoniumjodid, sondern gleichfalls jodwasserstoffsaures Triamidophenol bildet.

Es entsteht nun die Frage, wer von Beiden hat Recht und auf wessen Seite waltet ein Irrthum?

Wäre Lautemann's Pikrammoniumjodid mit Heintzel's jodwasserstoffsaurem Triamidophenol identisch, so würde Lautemann bei seinen Analysen $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff und 3 Proc. Jod zu viel gefunden haben. Dazu kommt, dass die Ergebnisse aller seiner Analysen nicht nur des Pikrammoniumjodids, sondern auch der anderen Pikrammonium-Verbindungen durchweg sehr genau mit der berechneten procentischen Zusammensetzung derselben übereinstimmen, aber sehr schlecht auf die Zusammensetzung solcher Verbindungen passen, welche 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten. Lautemann ist aber ein viel zu genauer Beobachter und ein zu exacter Experimentator, um ihm solche Fehler zutrauen zu dürfen.

Ohne noch controlirende neue Versuche über die Ursache der abweichenden Angaben Lautemann's und Heintzel's angestellt zu haben, glaube ich nach genauer Durchsicht und kritischer Vergleichung beider Arbeiten schon jetzt behaupten zu dürfen, dass Beider Beobachtungen richtig sind, dass aber Dr. Heintzel bei den Schlüssen, welche er aus seinen Versuchen auf Lautemann's Arbeit gemacht hat, sich einen Fehler hat zu Schulden kommen lassen.

Ich glaube, dass Dr. Lautemann eben so wenig wie ich, dem Dr. Heintzel zutraut, er habe so ungenau analysirt, wie letzterer von Lautemann vermuthet. Ich setze in die Richtigkeit der analytischen Belege, womit Dr. Heintzel seine schöne Arbeit reichlich ausgestattet hat, nicht den geringsten Zweifel, aber ich halte darum die Beobachtungen Lautemann's für nicht minder zuverlässig.

Wenn man den Beweis liefern will, dass die Experimentaluntersuchung eines Anderen mit Fehlern behaftet sei, und falsche Resultate ergeben habe, so hat man bei Wiederholung der Versuche, speciell bei der Darstellung der in Frage stehenden chemischen Ver-

bindungen, genau dasselbe Verfahren einzuhalten, welches der Andere angewendet und wie derselbe es beschrieben hat.

Dieses ist im vorliegenden Falle von Dr. Heintzel nicht geschehen, und deshalb stimmen seine Beobachtungen mit denen Lautemann's nicht überein.

Lautemann schreibt (l. c.) für die Darstellung des Pikrammoniumjodids Folgendes vor:

Jodphosphor von bestimmtem Phosphorgehalt wird mit einer heiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure übergossen, worauf die Masse in Folge heftiger Reaction alsbald von selbst ins Sieden geräth. Wenn die anfangs hellgelbe, allmählich dunkler werdende Flüssigkeit anfängt, Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln und wieder eine hellere Färbung angenommen hat, wird im Kohlensäurestrom das Wasser und überschüssige Jodwasserstoffsäure abdestillirt. Nachdem die Flüssigkeit auf diese Weise hinreichend concentrirt ist, krystallisirt während des Erkaltens Pikrammoniumjodid aus.

Dr. Heintzel hat diese Vorschrift nicht genau befolgt. Er hat sich begnügt, die beim Uebergiessen des Jodphosphors mit heisser Pikrinsäurelösung erfolgende von reichlicher Entwickelung von Jodwasserstoff begleitete Reaction vorübergehen zu lassen, die, wie er bemerkt, in wenigen Minuten beendet ist, und hat das nun beim Erkalten auskrystallisirende Product untersucht. Er hat es unterlassen, die Flüssigkeit nach beendeter Reaction weiter zu erhitzen, wie Lautemann es gethan, bis zur Verjagung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure, und deshalb hat er ein anderes Product erhalten wie jener. Denn höchst wahrscheinlich bildet sich im ersten Stadium der Zersetzung, über welches Heintzel nicht hinausgegangen ist, jodwasserstoffsaures Triamidophenol, und erst im zweiten Stadium der Reduction durch Jodwasserstoff (vielleicht auch durch den nascirenden Phosphorwasserstoff), nämlich während des die Austreibung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure bezweckenden anhaltenden Erhitzens, entsteht aus dem jodwasserstoffsauren Triamidophenol Lautemann's Pikrammoniumjodid. Hätte Dr. Heintzel genau nach Lautemann's Angabe gearbeitet, so würde er sicher auch Pikrammoniumjodid erhalten haben.

Dr. Heintzel hat ferner darin gefehlt, dass er ausser jenen Jodverbindungen keine der anderen interessanten Verbindungen darzustellen versucht hat, welche von Lautemann analysirt und genau beschrieben sind, weder das schwefelsaure Pikrammonjodoxyd, noch das saure schwefelsaure Pikrammoniumoxyd, noch das saure phosphorsaure Pikrammoniumoxyd, resp. die entsprechenden Triamidophenolverbindungen. Man kann bei solchen controlirenden Versuchen niemals scrupulös genug zu Werke gehen, und wahr-

scheinlich würde Dr. Heintzel, wenn er jene Körper darzustellen versucht hätte, sich haben überzeugen können, dass die Eigenschaften der den Pikrammoniumverbindungen correspondirenden Verbindungen des Triamidophenols, wenn sie überhaupt darzustellen sind, mit jenen nicht durchaus übereinstimmen.

Dass diese so nahe verwandten Verbindungen, welche beide zudem sehr leicht zersetzbar sind, in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten keine sehr grosse Verschiedenheiten zeigen, ist leicht begreiflich, und es ist daher auch die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche Heintzel zwischen dem Pikrammoniumjodid und seinem jodwasserstoffsauren Triamidophenol nachgewiesen hat, für die Identität beider allein nicht hinreichend beweisend.

Der von Dr. Heintzel S. 215 seiner Abhandlung hingestellte Satz „Jodphosphor und Wasser erzeugen aus Pikrinsäure jodwasserstoffsaures Triamidophenol, und nicht, wie Lautemann behauptet, Pikrammoniumjodid", wird daher wohl richtiger so lauten müssen:

Jodphosphor und Wasser erzeugen aus Pikrinsäure zunächst jodwasserstoffsaures Triamidophenol und als Endproduct der Reduction Lautemann's Pikrammoniumjodid.

Da das Befinden des Dr. Lautemann ihm nicht gestattet, seine Arbeit über die Pikrammoniumverbindungen wieder aufzunehmen, so werde ich demnächst mich dieser Aufgabe unterziehen, und genau untersuchen, ob die oben ausgesprochene Vermuthung über die Ursache der abweichenden Resultate Lautemann's und Heintzel's richtig ist.

VII.

Ist das Product der Einwirkung von Jodphosphor auf wässerige Pikrinsäure Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol?

Von Dr. Fr. Gauhe.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. **101**, S. 303; 1867.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte Lautemann[1]) eine Arbeit über die Umwandlung der Pikrinsäure durch Jodphosphor und Wasser in Pikrammoniumjodid, welches er nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3J_3$$ zusammengesetzt fand.

Er wies durch zahlreiche Analysen und durch Untersuchung verschiedener anderer Pikrammoniumsalze nach, dass das Pikrammonium keinen Sauerstoff enthält. Diesen letzteren Punkt hatte er, ohne das in seiner, bloss die Resultate enthaltenden Abhandlung ausdrücklich zu bemerken, besonders scharf ins Auge gefasst, da er, wie ich von ihm durch mündliche Mittheilung erfahre, von vorn herein die Vermuthung hegte, die Pikrinsäure werde sich in Berührung mit Jodphosphor und Wasser in Triamidophenol umwandeln.

Später fand Beilstein[2]), dass das Chlorid desselben Pikrammoniums in Doppelverbindung mit Zinnchlorür durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten werde.

Dass das mittelst Zinn und Salzsäure gewonnene Product Pikrammonium enthalte und sauerstofffrei sei, ist zuerst von Kekulé[3]) angezweifelt worden. Derselbe äussert darüber Folgendes:

„Es ist schwer einzusehen, wie bei Anwendung eines aus Zinn und Salzsäure bestehenden Reductionsgemisches die Hydroxylgruppe des Triamidophenols durch Wasserstoff ersetzt werden soll; statt des Triamidobenzols hätte die Bildung des Triamidophenols erwartet

[1]) Ann. Chem. Pharm., **125**, 1. — [2]) Daselbst, **130**, 244. — [3]) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, **2**, 660.

werden sollen. Roussin's und Beilstein's Angaben, so wie neuere Versuche lassen kaum darüber Zweifel, dass die so erhaltene Substanz mit dem von Lautemann dargestellten Pikramin identisch ist; man kann daher der Vermuthung Raum geben, das Pikramin sei nicht Triamidobenzol, sondern vielmehr Triamidophenol; indess stimmen alle Analysen von Lautemann mit der Formel des Triamidobenzols."

Mit den „neueren Versuchen", deren Kekulé hier erwähnt, sind wahrscheinlich die gemeint, welche kürzlich Dr. Heintzel veröffentlicht hat [1]).

Heintzel hat gefunden, dass der durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure erhaltene Körper nicht die chlorwasserstoffsaure-Verbindung des Pikramins oder des isomeren Triamidobenzols, $C_6H_9N_3$, sondern des noch 1 Atom Sauerstoff enthaltenden Triamidophenols, $C_6H_9ON_3$, ist. Derselbe hat daraus wie es scheint gefolgert, und ist vielleicht durch jenen von Kekulé geäusserten Zweifel darin bestärkt, dass auch Lautemann's Pikrammoniumverbindungen Sauerstoff enthalten und Verbindungen desselben Triamidophenols seien, in welches nach ihm die Pikrinsäure durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure sich verwandelt.

Mit dieser vorgefassten Meinung hat Heintzel Lautemann's Versuche wiederholt, und durch Behandlung wässeriger Pikrinsäure mit Jodphosphor wirklich ein Product erhalten, welches bei der Analyse die procentische Zusammensetzung des Jodids des sauerstoffhaltigen Triamidophenols gab. Heintzel hat aus diesen wenigen Versuchen schnell gefolgert, dass Lautemann's durchweg gut stimmende analytische Belege unrichtig seien, und dass aus der Pikrinsäure durch Reduction mittelst Jodphosphors eben so wie bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure nicht Verbindungen des Pikrammoniums oder Triamidobenzols, sondern des Triamidophenols entstehen.

Gegen Heintzel's Beweisführung hat Prof. Kolbe sogleich Bedenken geäussert, und in einer Bd. 100, S. 375 ff. des Journals für prakt. Chemie (S. 28 dieser Schrift) abgedruckten kritischen Beleuchtung derselben die Gründe entwickelt, weshalb er glaubt, die Richtigkeit der Lautemann'schen Versuche, gegenüber den Angaben Heintzel's, aufrecht erhalten zu sollen.

Kolbe wies in jenen kritischen Bemerkungen darauf hin, einmal, dass Heintzel bei seinen Controlversuchen nicht ganz Lautemann's Vorschrift zur Darstellung des Pikrammoniumjodids befolgt hat, und sodann, dass er sich begnügt hat, von den vier verschie-

[1]) Journ. prakt. Chem., **100**, 193.

denen Pikrammoniumverbindungen, welche Lautemann untersuchte, nur jene eine darzustellen. Von vorn herein von der Zuverlässigkeit der Beobachtungen Lautemann's überzeugt, erklärte Kolbe auf Grund jener beiden Mängel in Heintzel's Arbeit, dessen Behauptung, dass sich bei Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Pikrinsäure nicht Pikrammoniumjodid bilde, für nicht hinreichend begründet, gab aber unter Aufrechterhaltung der Richtigkeit der Angaben Lautemann's zu, dass Heintzel nach dem von ihm befolgten (von dem Lautemann's abweichenden) Verfahren wohl jodwasserstoffsaures Triamidophenol erhalten haben möge.

Von Prof. Kolbe veranlasst, durch eine neue Reihe vergleichender Versuche die Sache ins Klare zu bringen, habe ich mich gern dieser Aufgabe unterzogen und gefunden:

1) Dass durch Reduction der Pikrinsäure mittelst Jodphosphor und Wasser bei genauer Befolgung des von Lautemann angegebenen Verfahrens leicht reines Pikrammoniumjodid erhalten wird.

2) Dass das von Heintzel eingeschlagene etwas abweichende Verfahren (auch unter Anwendung von Jodphosphor und Wasser) ebenfalls Pikrammoniumjodid und keine Triamidophenolverbindung liefert.

3) Dass das von Heintzel dargestellte und analysirte Product unrein, nämlich phosphorsäurehaltig war, und deshalb bei der Analyse ihm an Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Jodprocenten so viel zu wenig gab, dass er, den Phosphorsäuregehalt übersehend, daraus die Folgerung ziehen musste, dass die von ihm analysirte Verbindung jodwasserstoffsaures Triamidophenol sei.

Ich gebe im Folgenden die specielle Beschreibung meiner Versuche.

I. Pikrammoniumjodid.

Mich genau an Lautemann's Vorschrift haltend, habe ich aus 100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor bereiteten Jodphosphor in einem Kölbchen mit einer siedenden Lösung von 8 Grm. Pikrinsäure in 100 Thln. Wasser[1]) übergossen. Alsbald beginnt eine lebhafte Reaction, die Masse geräth ins Sieden, und die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbt sich dunkler bis tiefbraun. Gegen Ende der Reaction, wenn die grösste Menge des Jodphosphors zersetzt ist, beginnt Phosphorwasserstoff sich zu entwickeln, und die Flüssigkeit wird zu gleicher Zeit wieder ganz hell, fast farblos. Hierauf wurde,

[1]) Eine kleine Menge Pikrinsäure bleibt hierbei ungelöst und schwimmt als Oel in der Flüssigkeit.

wie Lautemann vorschreibt, etwa ein Drittheil der Flüssigkeit im Kohlensäurestrom abdestillirt, und sodann die stark rauchende saure Lösung vom rückständigen amorphen Phosphor in eine Porzellanschale abgegossen, worin sie beim Stehen im Exsiccator alsbald zu einem Krystallbrei erstarrte, der aus weissen, glänzenden, kleinen Nadeln bestand.

Ich trennte diese Krystalle von der Mutterlauge durch Abgiessen, presste sie dann auf einer Gypsplatte und hernach zwischen Fliesspapier aus und brachte sie über Kalk und Schwefelsäure in einen evacuirten Raum.

Die nach diesem (von Heintzel befolgten) Verfahren gereinigten weissen Krystalle wurden analysirt, dabei aber Zahlen erhalten, welche ziemlich nahe auf die Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols, nicht aber auf die des Pikrammoniumjodids passten. Es war mir indessen keinen Augenblick zweifelhaft, dass die so bloss mechanisch gereinigten Krystalle noch nicht rein sein könnten, und ich fand meine Vermuthung, dass ihnen von der an Phosphorsäure reichen Mutterlauge noch etwas anhängen möchte, durch den Versuch bestätigt.

Nachdem ich hierüber Gewissheit erlangt hatte, reinigte ich jene Krystalle nach dem von Lautemann vorgeschriebenen Verfahren zuerst durch Waschen mit Aetheralkohol, und sodann durch Auflösen in wenig warmem absoluten Alkohol. Die aus dieser Lösung durch Verdunsten im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss farblos auskrystallisirende Verbindung wurde, nachdem sie von der alkoholischen Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure vollends getrocknet war, analysirt.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Blei unter Vorlegung einer etwas langen Schicht von Kupferdrehspähnen ausgeführt. Die Jodbestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit reinem Aetzkalk, Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Salpetersäure und Fällen mit Silbersolution vorgenommen. Es erscheint zweckmässig, kurz bevor man den Punkt der Neutralisation erreicht hat, zur Reduction etwa gebildeter geringer Mengen von Jodsäure einige Tropfen wässeriger schwefliger Säure zuzusetzen.

I. 0,3830 Grm. Substanz gaben 0,2001 Grm. Kohlensäure und 0,0950 Grm. Wasser.

II. 0,2600 Grm. Substanz gaben 0,1380 Grm. Kohlensäure und 0,0630 Grm. Wasser.

III. 0,2995 Grm. Substanz lieferten 0,4190 Grm. Jodsilber.

IV. 0,3680 Grm. Substanz lieferten 0,5120 Grm. Jodsilber.

		Ber. nach Lautemann	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_6	72	14,20	14,25	14,48	—	—
H_{12}	12	2,37	2,75	2,69	—	—
N_3	42	8,28	—	—	—	—
J_3	381	75,15	—	—	75,59	75,19
	507	100,00				

Heintzel's Formel für jodwasserstoffsaures Triamidophenol verlangt:

C_6	72	13,77
H_{12}	12	2,30
N_3	42	8,03
O	16	3,05
J_3	381	72,85
	523	100,00

Die nach Lautemann's Verfahren dargestellte und gereinigte Verbindung ist demnach reines Pikrammoniumjodid: $\left.\begin{matrix}C_6H_2\\H_9\end{matrix}\right\} N_3J_3$.

Zur weiteren Controle wurden noch folgende andere von Lautemann beschriebenen Pikrammoniumverbindungen dargestellt.

II. Schwefelsaures Pikrammonjodoxyd,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2\\H_9\end{matrix}\right\} N_3J,\ O.SO_3 + aq.^{1)}$$

Die Verbindung wurde nach Lautemann's Angabe durch Vermischen einer wässerigen concentrirten Pikrammoniumjodidlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; sie krystallisirt im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure in harten, hellgelben, octaëdrischen Krystallen, die weit beständiger sind als die jodwasserstoffsaure Verbindung. In Alkohol und Aether sind die Krystalle fast unlöslich, so dass man sie durch Abwaschen mit Alkohol leicht rein erhalten kann. Die zur Analyse benutzten Krystalle zweier Darstellungen wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Jodbestimmungen wurden wie beim Pikrammoniumjodid ausgeführt. Die Schwefelbestimmung wurde nach der Carius'schen Methode durch Oxydiren der Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbarium vorgenommen.

1) Lautemann's Verbindung enthielt, vielleicht bei niederer Temperatur krystallisirt, 2 Mol. Krystallwasser.

Krystalle der einen Darstellung:

1) 0,3290 Grm. Substanz gaben 0,2370 Grm. Kohlensäure und 0,1215 Grm. Wasser.

2) 0,2715 Grm. Substanz gaben 0,1736 Grm. Jodsilber.

3) 0,3085 Gr. Substanz verloren bei 100° C. 0,0150 Grm. Wasser.

Krystalle der anderen Darstellung:

1) 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,1695 Grm. Kohlensäure und 0,0895 Grm. Wasser.

2) 0,2540 Grm. Substanz gaben 0,1575 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,2920 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,0140 Grm. Wasser.

		Die Formel verlangt	Gefunden wurde I.	Gefunden wurde II.
C_6	72	19,62	19,65	19,42
H_{12}	12	3,27	3,55	3,65
N_3	42	11,45	—	—
J	127	34,60	34,56	—
S	32	8,71	—	8,52
O_4	64	17,44	—	—
aq.	18	4,91	4,86	4,80
	367	100,00		

Die entsprechende Verbindung des Triamidophenols, wenn sie überhaupt existirt, würde folgende Zahlen haben geben müssen:

C_6	72	18,80
H_{12}	12	3,13
N_3	42	10,97
J	127	33,16
S	32	8,36
O_5	80	20,88
aq.	18	4,70
	383	100,00

Die Analyse des schwefelsauren Pikrammoniumjodoxyds bestätigt somit ebenfalls die Richtigkeit der Lautemann'schen Formel.

III. Saures schwefelsaures Pikrammonoxyd,

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_3,O_3\\H,O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}$$

Beim Vermischen einer absolut alkoholischen Lösung von Pikrammoniumjodid mit verdünnter Schwefelsäure erhält man diese Verbindung als weisse flockige Masse, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner Krystallnädelchen erscheint.

Die Verbindung wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, zwischen Gypsplatten gepresst und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2360 Grm. Substanz gaben 0,1980 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

	Lautemann's Formel verlangt	Gef.
C	22,57	22,88
H	4,08	4,20

Wenn ein dieser Verbindung analoger, von Heintzel's Formel abgeleiteter Körper existirt, so müsste dieser folgenden Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zeigen:

C	21,49
H	3,88

Es schien mir unnöthig, auch noch das von Lautemann untersuchte saure phosphorsaure Pikrammoniumoxyd zu analysiren.

Nachdem ich durch obige Versuche den Beweis dafür geliefert habe, dass die Anfechtungen, welche die Richtigkeit der Lautemann'schen Arbeit über die Pikrammoniumverbindungen durch Heintzel erfahren hat, durchaus keinen Halt haben, dass vielmehr Lautemann's Angaben durchweg richtig sind, konnte ich meine eigentliche Aufgabe für erfüllt ansehen.

Es erschien indessen interessant, zu untersuchen, ob die Zersetzung der Pikrinsäure durch Jodphosphor auf dem von Heintzel eingeschlagenen Wege in anderer Weise erfolge, da, wie schon Prof. Kolbe (a. a. O.) hervorhob, es ja immerhin möglich sein konnte, dass bei Befolgung des Lautemann'schen Verfahrens in der ersten Phase der Reaction die Pikrinsäure zu Heintzel's Triamidophenol reducirt würde, und erst gegen Ende der Einwirkung durch den in beträchtlicher Menge entwickelten Phosphorwasserstoff in die Pikrammoniumverbindung überginge.

Ich habe deshalb einen weiteren Versuch angestellt und Heintzel's Triamidophenol genau nach dessen Angaben zu erhalten gesucht.

60 Grm. frisch bereiteten Jodphosphors, 10 Grm. Phosphor enthaltend, wurden in einer Kochflasche mit einer siedenden Lösung von 4 Grm. Pikrinsäure in etwa 50 Grm. Wasser übergossen. Als die eine Zeit lang andauernde heftige Einwirkung vorüber und die Flüssigkeit wieder hell geworden war, wurde letztere durch Coliren vom gebildeten amorphen Phosphor getrennt.

Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge der weissen Krystalle aus, die unter dem Mikroskop genau das Aussehen der Lautemann'schen Krystalle zeigten und sich gegen Lösungsmittel und Reagentien auch genau wie diese verhielten. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen getrennt, dann nach einander zwischen Gypsplatten und Fliesspapier gepresst und im luftverdünnten Raum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

0,4605 Grm. Substanz gaben, wie oben angegeben, verbrannt 0,2310 Grm. Kohlensäure und 0,1135 Grm. Wasser.

0,4550 Grm. Subst. gaben mit Kalk geglüht etc. 0,6170 Grm. Jodsilber.

	Heintzel's Formel verlangt	Gef.
C	13,77	13,68
H	2,30	2,74
J	72,84	73,28

Die hier erhaltenen Zahlen stimmen somit annähernd mit der Heintzel'schen Formel für jodwasserstoffsaures Triamidophenol überein. Nachdem ich jedoch schon früher die Erfahrung gemacht hatte (s. S. 35), dass den so bloss mechanisch gereinigten Krystallen leicht noch Phosphorsäure anhängt, prüfte ich die Verbindung auf die Anwesenheit dieser Säure, und fand, dass sie 2,4 Proc. davon beigemengt enthielt. Behufs der quantitativen Bestimmung dieser Phosphorsäure wurden 0,4255 Grm. Substanz mit starker Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde nach dem Erkalten in ein Becherglas gebracht, mit Wasser verdünnt und vom Jodsilber abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde der Silberüberschuss mit Salzsäure entfernt, die erhaltene Lösung auf ein kleines Volum abgedampft, mit Ammoniak versetzt und mit Magnesiamischung gefällt.

Es wurden 0,0115 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 2,40 Proc. Phosphorsäure $PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ erhalten.

Rechnet man die obigen Daten mit Abziehung dieses Phosphorsäuregehaltes um, so erhält man folgende Procentgehalte für das angebliche Triamidophenol:

C	14,02
H	2,68
J	75,05

Zahlen, die recht gut mit Lautemann's Formel übereinstimmen.

Das nach Heintzel's Verfahren aus Pikrinsäurelösung und Jodphosphor dargestellte jodwasserstoffsaure Salz ist demnach keine reine Verbindung und nicht, wie Heintzel glaubt, jodwasserstoffsaures Triamidophenol, sondern mit Phosphorsäure verunreinigtes Pikrammoniumjodid. Ich habe zum Ueberfluss diese phosphorsäurehaltigen Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und die so gereinigte Verbindung nach dem Trocknen im Vacuum analysirt.

0,4255 Grm. Substanz gaben 0,2270 Grm. Kohlensäure und 0,1040 Grm. Wasser.

Hieraus berechnen sich folgende Procentgehalte an:

C	14,55
H	2,71

Die Lautemann'sche Formel verlangt:

C	14,20 Proc.
H	2,37 „

Ich hielt es für überflüssig, auch noch eine Jodbestimmung auszuführen, zumal das Material von dieser Darstellung erschöpft war.

Heintzel führt noch die Analyse des Pikrammoniumchlorids an, welches er durch Fällen der Jodverbindung mit starker Salzsäure erhielt und durch Abwaschen mit Salzsäure reinigte.

Lautemann theilte mir in Bezug auf diese Verbindung mündlich mit, er habe dieselbe früher in gleicher Weise dargestellt und analysirt, stets aber so differirende Resultate erhalten, dass er, von der Unreinheit der Verbindung überzeugt, von ihrer weiteren Untersuchung abgestanden sei.

Auch mir wollte es nicht gelingen, nach der Heintzel'schen Methode ein völlig jodfreies Product zu erhalten, indem die qualitative Prüfung die Anwesenheit geringer Jodmengen in dem chlorwasserstoffsauren Salz erkennen liess. Ein Gemenge von etwa 15 Mol. der chlorwasserstoffsauren und 1 Mol. der jodwasserstoffsauren Verbindung aber würde bei der Analyse einen Gehalt an

Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor [1]) zeigen, welcher annähernd der Formel des Heintzel'schen salzsauren Triamidophenols entspricht.

Es ist daher nicht unmöglich, dass auch diese von Heintzel untersuchte Verbindung nicht rein, sondern ein Gemenge von Pikrammoniumchlorid und Pikrammoniumjodid war.

Die in der Ueberschrift aufgeworfene Frage ist demnach so zu beantworten:

„Bei Einwirkung von Jodphosphor auf concentrirte wässerige Pikrinsäurelösung entsteht nicht jodwasserstoffsaures Triamidophenol, sondern, wie Lautemann richtig beobachtet hat, Pikrammoniumjodid."

—

VIII.

Ueber die chemische Constitution der Harnstoffe.

Von Prof. H. Kolbe.

(Zeitschrift für Chemie, Bd. 10, S. 50; 1867.)

Fast allgemein wird der Harnstoff mit Carbamid für identisch gehalten. Ich habe diese Ansicht nie getheilt, und hege auch jetzt noch die Ueberzeugung, dass beide nur metamere Verbindungen sind, und dass das wirkliche Carbamid, welches zur Zeit noch eben so wenig bekannt ist, wie das isomere cyansaure Ammoniak, gleich diesem letzteren sich durch Umlagerung der Bestandtheile in Harnstoff umsetzt. Ich will von den Thatsachen, welche gegen die Annahme sprechen, dass Harnstoff Carbamid sei, ohne weitere Argumentation hier nur einige kurz anführen. Es gehören dahin der für das Amid der Kohlensäure unwahrscheinliche basische Charakter des Harnstoffs, die Entstehung und Zusammensetzung des Biurets, verschiedene mit jener Annahme schwer in Einklang zu bringende Bildungsweisen und das chemische Verhalten der isomeren zusammengesetzten Harnstoffe.

---

[1]) Wenn man das Gemisch von Chlorsilber und Jodsilber bei der Berechnung als Chlorsilber annimmt.

Auf Grund solcher Erwägungen habe ich schon im Jahre 1860 in meiner Abhandlung[1]) „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen" die Ansicht ausgesprochen, der Harnstoff sei ein Monoamin, und enthalte eines der drei typischen Wasserstoffatome durch ein Ammonium vertreten, in welchem das Kohlensäureradical: CO die Stelle zweier Wasserstoffatome einnehme, wie die Formel $\left.\begin{matrix}(CO, H_2)N \\ H_2\end{matrix}\right\} N$ ausspricht.

Als ich wenige Jahre später mit Dr. Volhard bei Gelegenheit seiner Versuche über die künstliche Darstellung des Sarkosins öfter jenen Gegenstand besprach, äusserte derselbe die Vermuthung, dass das im Harnstoff an Stelle eines typischen Ammoniak-Wasserstoffatoms fungirende Radical nicht ein Ammonium von obiger Zusammensetzung sei, sondern das damit isomere Radical der Carbaminsäure: $(CO)\,H_2N.O.H$ sein möchte.

Die Richtigkeit dieser Auffassung war mir auf der Stelle so einleuchtend, dass ich dieselbe sofort adoptirte, und ich habe von der Zeit an in meinen Vorlesungen über organische Chemie den Harnstoff immer als Ammoniak beschrieben, in welchem das Carbaminsäureradical: $(CO)\,H_2N$ für ein typisches Wasserstoffatom fungirt. Unter Carbaminsäureradical verstehe ich die ungesättigte einwerthige Verbindung des zweiwerthigen Kohlensäureradicals: CO, welche entsteht, nachdem die Sättigungscapacität desselben durch Vereinigung mit 1 Atom Amid zur Hälfte befriedigt ist. Die Formel für den Harnstoff: $\left.\begin{matrix}(CO)\,H_2N \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ mag diesem Gedanken einen symbolischen Ausdruck geben.

Geht man in Gedanken die Eigenschaften, die verschiedenen Bildungsweisen und das chemische Verhalten der Harnstoffe durch, so stösst man auf kein einziges Factum, welches sich mit jener Hypothese nicht befriedigend und ungezwungen interpretiren lässt.

Da die amidirten Derivate selbst starker Säuren basische Eigenschaften haben, so ist leicht begreiflich, dass ein Ammoniak, welches wie der Harnstoff ein Atom Wasserstoff durch ein amidirtes Radical vertreten enthält, sich ebenfalls noch mit Säuren zu Salzen vereinigen kann, wennschon die Ammoniake, worin ein gewöhnliches Sauerstoffsäure-Radical die Stelle von Wasserstoff einnimmt, indifferente Verbindungen oder gar mit schwach sauren Eigenschaften begabt sind. Nach Analogie dieser letzteren darf man annehmen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 327.

dass das wirkliche Carbamid: $\left.\begin{array}{l}CO\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$ ebenfalls ein indifferenter Körper ist.

Die Entstehung des Harnstoffs aus Cyanamid ist leicht mit obiger Vorstellungsweise zu erklären, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CN\\N\\N\end{array}\right\}N}_{\text{Cyanamid}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{array}{r}(CO)H_2N\\H\\H\end{array}\right\}N}_{\text{Harnstoff}}$$

Die Elemente des Cyans im Cyanamid theilen sich hier, wie in anderen Fällen, in die Bestandtheile des Wassers unter Erzeugung von CO und H_2N, die zusammen das Carbaminsäureradical bilden.

Bei der Umwandlung des cyansauren Ammoniaks und des wirklichen Carbamids in Harnstoff muss man bei letzterem ebenso wie bei ersterem eine Umsetzung der constituirenden Bestandtheile annehmen, im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CO\\H_4N\end{array}\right\}N}_{\text{Cyansaures Ammoniak}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}(CO)H_2N\\H\\H\end{array}\right\}N}_{\text{Harnstoff}}, \quad \underbrace{\left.\begin{array}{l}CO\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2}_{\text{Carbamid}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}(CO)H_2N\\N\\N\end{array}\right\}N}_{\text{Harnstoff}}$$

Die Entstehung des Harnstoffs aus Carbaminsäureäther und Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(CO)H_2N.O.C_2H_5}_{\text{Carbaminsäure-Aether}} + H_3N = \underbrace{\left.\begin{array}{r}(CO)H_2N\\H\\H\end{array}\right\}N}_{\text{Harnstoff}} + C_2H_5OH$$

ist der anderer Säureamide aus den betreffenden Aethern und Ammoniak ganz analog.

Das Biuret ist als Ammoniak aufzufassen, worin 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des Carbaminsäureradicals substituirt sind:

$$2\left\{\underbrace{\left.\begin{array}{r}(CO)H_2N\\H\\H\end{array}\right\}N}_{\text{Harnstoff}}\right\} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}(CO)H_2N\\(CO)H_2N\\H\end{array}\right\}N}_{\text{Biuret}} + H_3N$$

Die gewöhnlich dafür aufgestellte Formel: $\left.\begin{array}{l}CO\\CO\\H_5\end{array}\right\}N_3$ hat an und für sich geringe Wahrscheinlichkeit.

Die zusammengesetzten Harnstoffe, welche aus Cyansäurehydrat oder einem Cyansäureäther und primären oder secundären Ammoniaken entstehen, sind gleichfalls einfache Substitutionsproducte des Ammoniaks. Ihre Entstehung ist leicht zu interpretiren. Ein typisches Wasserstoffatom jener Ammoniake wird jedesmal durch das primäre oder secundäre Carbaminsäure-Radical substituirt, welches durch voraufgehende unmittelbare Vereinigung dieses Wasserstoffatoms mit Cyansäurehydrat oder Cyansäureäther entstanden ist, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyansäure-hydrat}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)\,H_2N\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylharnstoff}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyansäure-äther}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)\,C_2H_5,HN\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylharnstoff}}$$

Obige Erklärung setzt das Vorhandensein von mindestens einem typischen Wasserstoffatome in jenen Ammoniaken voraus, und es kann deshalb ein tertiäres Ammoniak wie Triäthylamin, welches keinen substituirbaren Wasserstoff mehr enthält, mit Cyansäurehydrat oder einem Cyansäureäther keinen Harnstoff mehr geben, was die Erfahrung bestätigt.

Fasst man dagegen den Harnstoff als Carbamid auf, so ist nicht zu verstehen, weshalb nicht Triäthylamin eben so gut wie Diäthylamin mit Cyansäureäther sich zu Harnstoff vereinigt, und weshalb in diesem Falle nicht Tetraäthylharnstoff entsteht, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}C\,O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C\,O''\\ (C_2H_5)_2\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Die Spaltung, welche die Harnstoffe durch Kalihydrat erfahren, besteht unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente von zwei Atomen Wasser in der Abtrennung der Gruppe des Carbaminsäureradicals von der Ammoniakgruppe. Letztere wird unter Aufnahme von 1 Atom Wasserstoff wieder zu einem Ammoniak, erstere zu Kohlensäure und ebenfalls zu einem Ammoniak.

Jene beiden Aethylharnstoffe, wovon der eine aus Cyansäurehydrat und Aethylamin, der andere aus Cyansäureäther und Ammoniak entsteht, müssen beim Erhitzen mit Kalihydrat die näm-

lichen Zersetzungsproducte liefern. Dagegen müssen der Diäthylharnstoff, welcher aus Cyansäureäther und Aethylamin hervorgeht:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{N}}_{\text{Cyansäure-Aether}} + \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{(CO)\,C_2H_5,\,HN}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}}_{\text{Diäthylharnstoff}}$$

und die isomere Verbindung, welche aus Cyansäurehydrat und Diäthylamin entsteht:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}}_{\text{Cyansäure-hydrat}} + \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}}_{\text{Diäthylamin}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{(CO)\,H_2N}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{N}}_{\text{Diäthylharnstoff}}$$

verschiedene Zersetzungsproducte geben, jener neben Kohlensäure 2 Mol. Aethylamin, dieser 1 Mol. Diäthylamin und 1 Mol. Ammoniak, wie längst schon die Erfahrung gelehrt hat.

Ich lasse eben Versuche anstellen, ob es gelingt, die beiden typischen Wasserstoffatome im Harnstoff direct durch Aethyl zu ersetzen. Erhitzen des Harnstoffs mit Jodäthyl führt hier nicht zum Ziele, weil der Harnstoff und voraussichtlich auch die äthylirten Harnstoffe geringe Verwandtschaft zur Jodwasserstoffsäure haben. Ich erwarte aber, dass durch Behandlung des Harnstoffs mit salpetersaurem Aethyloxyd Aethylharnstoff entsteht. Bei diesem Processe bleiben voraussichtlich die beiden dem Carbaminsäureradical angehörenden Wasserstoffatome unberührt.

Die Umwandlung des Cyansäurehydrats mit Aethylendiamin in Aethylenharnstoff ist leicht durch folgende Gleichung zu interpretiren:

$$\underbrace{\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\end{array}}_{\text{2 Mol. Cyansäurehydrat}} + \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}}_{\text{Aethylendiamin}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{(CO)\,H_2N}\\ \mathrm{(CO)\,H_2N}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}}_{\text{Aethylenharnstoff}}$$

Das **Kreatin** halte ich für einen Harnstoff, in welchem eines seiner typischen Wasserstoffatome durch das Radical der Methylamidoessigsäure (Sarkosin) vertreten ist, wie folgende Formel ausdrückt:

$$\text{Kreatin:}\quad \mathrm{C_4H_9N_3O_2} = \left.\begin{array}{r}\mathrm{(CO)\,H_2N}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{c}\mathrm{H_2}\\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\end{array}\right\}\mathrm{C\ \ O}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}$$

Setzt man in dieser Formel an Stelle des symbolischen Ausdrucks für das Radical des Sarkosins das kürzere Zeichen Sr, so hat man die einfachere Harnstoffformel:

$$\left.\begin{matrix}(CO)H_2N \\ Sr \\ H\end{matrix}\right\} N.$$

Die Spaltung, welche das Kreatin beim Kochen mit Barytwasser erleidet, in Harnstoff und Sarkosin, ist nach dieser Auffassung leicht verständlich:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)H_2N \\ Sr \\ H\end{matrix}\right\} N}_{\text{Kreatin}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)H_2N \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{SrOH}_{\text{Sarkosin}}$$

Die Umwandlung des Kreatins in Kreatinin erklärt sich mit der Annahme, dass dabei aus dem Carbaminsäure-Radical unter Bildung und Verlust von 1 Mol. Wasser Cyan wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CO)H_2N \\ Sr \\ H\end{matrix}\right\} N}_{\text{Kreatin}} - H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}CN \\ Sr \\ H\end{matrix}\right\} N.}_{\text{Kreatinin}}$$

Hiernach wäre das Kreatinin ein Cyanamid, worin das Sarkosinradical an Stelle von 1 Atom Wasserstoff fungirt.

IX.

Ueber Oxyphenylendisulfonsäure.

Von Dr. C. Weinhold.

(Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. **143**, S. 58; 1867.)

Bei der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Phenol bildet sich neben der Phenyloxydschwefelsäure, besonders wenn man überschüssige Schwefelsäure anwendet und die Mischung erhitzt, noch eine zweite Säure, welche sich von jener unter Anderen dadurch unterscheidet, dass sie beim Neutralisiren mit kohlensaurem

Blei ein in kaltem Wasser schwer lösliches basisches Bleisalz liefert. Ich habe diese Beobachtung benutzt, um sie von der Phenyloxydschwefelsäure zu trennen.

Diese Säure, welche ich „Oxyphenylendisulfonsäure“ nenne, ist zweibasisch und nach der Formel:

$$(C_6 H_4 O)'' \begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_2 H_2$$

zusammengesetzt. Sie steht zu der Phenylendisulfonsäure (Disulfobenzolsäure) in gleicher Beziehung, wie die Aepfelsäure zur Bernsteinsäure:

$$\underbrace{(C_2 H_4)'' \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} O_2 H_2}_{\text{Bernsteinsäure}} \qquad \underbrace{(C_2 H_4 O)'' \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} O_2 H_2}_{\text{Aepfelsäure}}$$

$$\underbrace{(C_6 H_4)'' \begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_2 H_2}_{\text{Phenylendisulfonsäure}} \qquad \underbrace{(C_6 H_4 O)'' \begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_2 H_2}_{\text{Oxyphenylendisulfonsäure}}$$

Als zweckmässigste und ergiebigste Darstellungsmethode der Oxyphenylendisulfonsäure hat sich folgende erwiesen. Auf krystallisirte Phenylsäure, welche sich in einem mit Eis umgebenen Kolben befindet, wird wasserfreie Schwefelsäure in reichlicher Menge destillirt. Die Reaction ist anfangs sehr heftig, doch erfolgt bei guter Abkühlung keine tiefer gehende Zersetzung des Phenols. Man gewinnt so eine wachsartig erstarrte, röthliche Masse, welche beim Erwärmen leicht zu einer dicken ölartigen Flüssigkeit schmilzt. Zur Vollendung der Reaction ist es nöthig, diese Masse etwa noch zwei Stunden lang im Wasserbade zu erhitzen.

Das Product wird mit viel Wasser verdünnt, und darauf mit mindestens so viel kohlensaurem Blei versetzt, dass die freie Schwefelsäure vollständig an Blei gebunden ist. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird hernach heiss mit kohlensaurem Blei vollkommen neutralisirt und rasch filtrirt. Das neutrale oxyphenylendisulfonsaure Bleioxyd hat die Eigenschaft, sich beim Erkalten der wässerigen Lösung in lösliches saures und schwerlösliches basiches Salz zu zersetzen. Daher kommt es, dass die erkaltende Lösung sich alsbald trübt und schuppige Krystalle des basischen Salzes in reichlicher Menge absetzt. Die davon getrennte saure Salzlösung giebt bei wiederholten gleichen Behandlungen mit kohlensaurem Blei noch eine zweite und dritte Portion des basischen Salzes, und in der Mutterlauge bleibt zuletzt phenyloxydschwefelsaures Salz zurück.

Um aus dem unlöslichen basischen Bleisalze die freie Säure darzustellen, zerlegt man dasselbe etwa zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das saure lösliche Salz entsteht, aus dessen vom schwefelsauren Blei abfiltrirter Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt wird.

Die so erhaltene wässerige Lösung der Oxyphenylendisulfonsäure hat einen sauren Geschmack, ist völlig farb- und geruchlos, und verträgt Eindampfen bei Siedhitze ohne Zersetzung. Nach mehrwöchentlichem Stehen der syrupartigen Säurelösung über Schwefelsäure erhält man sie in farblosen, sternförmig gruppirten seideglänzenden Krystallen, die an der Luft rasch zerfliessen, und wie in Wasser so auch in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich über 100° unter Bildung von Schwefelsäure und Ausgabe des Geruchs von Phenol.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der basischen Bleiverbindung in Wasser und gewöhnlichem Alkohol leicht löslich und deshalb grossentheils schwer zum Krystallisiren zu bringen. Sie vertragen meist eine ziemlich hohe Temperatur, und lassen sich mit überschüssiger Kalilauge in hermetisch verschlossener Glasröhre bis 180° erhitzen, ohne verändert zu werden. Durch Behandlung mit Salpetersäure, mit Chlor, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, wie auch durch Jodwasserstoffsäure werden sie unter Bildung von Schwefelsäure zerstört.

Das oxyphenylendisulfonsaure Kali:

$$(C_6H_4O)''\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2K_2 + H_2O$$

durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt schwierig in farblosen monoklinischen Prismen, die erst über 100° ihr Krystallwasser verlieren. Die Krystalle gaben beim Erhitzen auf 180° 1,95 Proc. Wasser aus. Nach obiger Formel berechnen sich 2,6 Procent.

Oxyphenylendisulfonsaurer Baryt:

$$(C_6H_4O)''\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2Ba_2 + 4H_2O,$$

krystallisirt in glänzenden monoklinischen Säulen, welche schon bei gelinder Wärme einen Theil ihres Krystallwassers verlieren, und dabei oberflächlich verwittern. Die letzten Mengen des Krystallwassers gehen erst über 225° fort. Das Salz ist in absolutem Alkohol unlöslich. Die zu den folgenden analytischen Bestimmungen benutzten Mengen waren über Schwefelsäure getrocknet.

1,189 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,298 Wasser und 0,673 Kohlensäure = 2,7 Proc. Wasserstoff und 15,4 Proc. Kohlenstoff.

1,3005 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,6585 schwefelsauren Baryt = 33,3 Proc. Baryt.

0,923 Grm. wurden mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht und die noch in Lösung befindliche Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Es wurden so erhalten 0,981 Grm. schwefelsaurer Baryt = 13,5 Proc. Schwefel.

1,151 Grm. verloren beim Erhitzen auf 225° 0,1762 Wasser = 15,3 Proc. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende atomistische Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
Ba_2O	33,19	33,31
C_6	15,62	15,43
H_4	0,87	1,07
S_2	13,88	13,54
O_6	20,82	—
$4\ H_2O$	15,62	15,30
	100,00	

Oxyphenylendisulfonsaures Bleioxyd. — Das neutrale Salz ist schwierig rein darzustellen, weil es, besonders in wässeriger Lösung, sich leicht in basisches und saures Salz zerlegt. Durch langsame Verdunstung erhält man es in nadelförmigen Krystallen.

Basisches Salz:

$$(C_6H_4O)''\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2Pb + PbO + 2\,H_2O.$$

Es fällt beim Erkalten der concentrirten wässerigen Lösung des neutralen Salzes in Form atlasglänzender, talkartig sich anfühlender Krystallschuppen nieder, und ist sowohl in Wasser wie auch in Alkohol schwer löslich.

Von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben:

3,903 Grm. durch Fällen mit Schwefelsäure 0,673 schwefelsaures Blei = 54,2 Proc. Bleioxyd.

1,6406 Grm. wurden mit Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen; das Product wurde darauf mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und die mit Salzsäure schwach übersättigte klare Flüssigkeit mit Chlorbarium gefällt. Es wurden 1,252 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten = 10,0 Procent Schwefel.

0,615 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,084 Wasser und 0,2542 Kohlensäure = 1,5 Proc. Wasserstoff und 11,3 Proc. Kohlenstoff.

2,120 Grm. bei 125° C. im Luftbade getrocknet verloren 0,1553 Grm. = 7,3 Proc. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende atomistische Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
3 PbO	54,34	54,17
C_{12}	11,70	11,27
H_6	0,65	0,70
S_4	10,40	10,04
O_{12}	15,60	—
5 H_2O	7,31	7,31
	100,00	

Ein Theil desselben Bleisalzes wurde durch Erhitzen auf 125° von allem Wasser befreit und dann nach denselben Methoden analysirt.

1,1653 Grm. der entwässerten Verbindung gaben 0,9206 schwefelsaures Bleioxyd = 58,1 Proc. Bleioxyd.

0,7427 Grm. gaben 0,610 schwefelsauren Baryt = 11,3 Proc. Schwefel.

1,512 Grm. gaben 0,122 Wasser und 0,694 Kohlensäure = 0,9 Proc. Wasserstoff und 12,5 Proc. Kohlenstoff.

Diese Zahlen stimmen mit der nach der Formel:

$$2\left((C_6H_4O)''\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2Pb\right) + PbO$$

berechneten procentischen Zusammensetzung sehr gut überein.

	Berechnet	Gefunden
3 PbO	58,63	58,14
C_{12}	12,62	12,51
H_8	0,70	0,89
S_4	11,22	11,28
O_{12}	16,83	—
	100,00	

Jenes basische Bleisalz hat die Eigenschaft, sowohl mit oxyphenylendisulfonsaurem Ammoniak, wie auch mit essigsaurem Bleioxyd leicht lösliche Doppelverbindungen einzugehen. Daher kommt

es, dass der durch Fällen des neutralen oder sauren Bleisalzes mit Ammoniak erzeugte Niederschlag sehr bald wieder verschwindet.

Mit Kupferoxyd verbindet sich die Oxyphenylendisulfonsäure in zwei Verhältnissen und bildet damit ein neutrales und ein basisches Salz. Das neutrale Salz bildet hellblaue, sehr leicht lösliche Krystalle, das basische Salz ist weniger leicht löslich und von saftgrüner Farbe.

Das Manganoxydulsalz krystallisirt gut in blassrothen, in Alkohol schwer löslichen Prismen.

Sehr geringe Krystallisationsfähigkeit zeigen die Salze von Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxyd.

X.

Ueber Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren.

Von H. Kolbe.

(Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 143, S. 64; 1867.)

Unter Aetherschwefelsäuren versteht man wohl allgemein die einbasischen Säuren, welche aus den Alkoholen durch directe Vereinigung mit Schwefelsäure hervorgehen. Auch darin stimmen, wie ich glaube, die meisten Chemiker überein, dass die ätherschwefelsauren Salze als neutrale schwefelsaure Salze zu betrachten sind, welche sich von den unorganischen Salzen der zweibasischen Schwefelsäure dadurch unterscheiden, dass das eine der beiden basischen Oxyde stets das Oxyd eines Alkoholradicals ist, welches sich schwieriger als das zweite, unorganische basische Oxyd durch andere stärkere Basen substituiren lässt, was früher zu der Meinung Veranlassung gab, jene basischen Oxyde seien integrirende Bestandtheile der einbasischen Säuren, welche eben dieser Auffassung den Namen „Aetherschwefelsäuren“ verdanken.

Die Wahrnehmung, dass die meisten, wenn nicht alle Aetherschwefelsäuren mit Baryt in Wasser lösliche Salze geben, fällt gegenwärtig nicht so sehr wie früher gegen die Vorstellung ins Gewicht,

dass sie wirklich Schwefelsäure enthalten, da wir uns gewöhnt haben, die Nichtfällbarkeit des Silbers durch Kochsalz in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, sowie die Nichtfällbarkeit des Eisenoxyds durch Kali aus einer Weinsteinsäure haltenden Flüssigkeit u. a. m. nicht mehr für abnorme Erscheinungen zu halten.

Mit der Stabilität, welche die ätherschwefelsauren Salze in wässeriger Lösung haben, wenn sie etwas freies Alkali beigemengt enthalten, contrastirt in auffallendem Grade die leichte Zersetzbarkeit der wässerigen Säurelösungen oder der mit etwas Säure versetzten Lösungen ihrer Salze.

Von der Regel, dass die Aetherschwefelsäuren beim Kochen der wässerigen Lösungen in Schwefelsäure und die betreffenden Alkohole zerfallen, macht eine Verbindung, nämlich die durch Vereinigung von Phenyloxydhydrat mit Schwefelsäure entstehende Phenyloxydschwefelsäure eine Ausnahme.

Die Erfahrung, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die normalen Alkohole von beiden immer ein grosser Theil unverbunden bleibt, gegenüber der Leichtigkeit, womit sich Phenyloxydhydrat und Schwefelsäure, zu gleichen Aequivalenten gemischt, vollständig mit einander verbinden, sodann die eben erwähnte Erscheinung, dass die aus den normalen Alkoholen hervorgehenden Aetherschwefelsäuren in wässeriger Lösung durch Erhitzen so leicht zersetzt werden, wogegen die Phenyloxydschwefelsäure dabei kaum verändert wird, ferner die Eigenschaft der normalen ätherschwefelsauren Salze, beim Erhitzen mit Cyankalium, Schwefelcyankalium, cyansaurem Kali u. s. w. die entsprechenden flüchtigen Aether zu erzeugen, verglichen mit der Schwierigkeit resp. Unmöglichkeit, auf gleiche Weise aus den phenyloxydschwefelsauren Salzen die entsprechenden Phenyläther darzustellen, diese und andere Erfahrungen geben der Vermuthung Raum, dass die Phenyloxydschwefelsäure anders constituirt sei, als die anderen Aetherschwefelsäuren, welche Annahme einen weiteren Halt noch dadurch gewinnt, dass das Phenyloxydhydrat unzweifelhaft nicht zu den normalen Alkoholen gehört, allein schon deshalb nicht, weil ihm die Fähigkeit abgeht, ein Aldehyd und eine zugehörende Säure zu liefern.

Ich habe schon früher mit Lautemann [1]) in Ueberlegung gezogen, ob das Phenol nicht eine dem Benzol analoge Zusammensetzung habe, und ob es nicht, so wie dieses betrachtet wird als Phenylwasserstoff, als Oxyphenylwasserstoff aufzufassen sei:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **115**, 180.

Benzol $(C_6H_5)H$,

Phenol $(C_6H_5O)H$,

welche Auffassung u. a. die Entstehung der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure und ihre Zersetzung beim Erhitzen am einfachsten interpretirt.

Diese Vorstellung, welche wir damals aufgaben, gewann für mich später [1]) wieder grössere Wahrscheinlichkeit, besonders als sich zeigte, dass die Phenyloxydschwefelsäure auch in ihrem Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor von den normalen Aetherschwefelsäuren sehr abweicht. Denn während, wie Dr. Glutz gefunden hat, das ätherschwefelsaure Kali beim Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor unter Bildung von Schwefelsäurechlorid ganz zerstört wird, verhält das phenyloxydschwefelsaure Kali bei gleicher Behandlung sich mehr dem äthylschwefelsauren Kali analog, da es kein Schwefelsäurechlorid, sondern eine organische, Schwefel und Chlor haltende Verbindung liefert, die vermuthlich eine dem Aethylschwefelsäurechlorid entsprechende Zusammensetzung hat.

Ein weiteres Argument für die durch jene Erfahrungen unterstützte Annahme, die Phenyloxydschwefelsäure habe eine der Phenylschwefelsäure: $(C_6H_5)[SO_2]OH$ analoge Zusammensetzung, wie die Formel: $(C_6H_5O)[SO_2]OH$ ausdrückt, d. h. sie sei ein Derivat der Schwefelsäure, und enthalte eines der beiden Hydroxyle durch Oxyphenyl (C_6H_5O) ersetzt, schien mir die von Dr. Weinhold gemachte Erfahrung zu enthalten, dass nämlich diese letzte Säure gerade so wie die Phenylschwefelsäure durch Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure in die zweibasische Oxyphenylendisulfonsäure: $(C_6H_4O)''\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2H_2$ übergeht, ein Verhalten, welches bis dahin bei keiner der eigentlichen Aetherschwefelsäuren beobachtet war.

Um zu prüfen, ob und wie weit diesem Verhalten für die Beurtheilung jener Frage Werth beizulegen sei, veranlasste ich Dr. Meves, zu untersuchen, wie sich äthyloxydschwefelsaurer Baryt gegen wasserfreie Schwefelsäure verhalte. Derselbe fand, dass die Aetherschwefelsäure hierbei nicht, wie erwartet war, zerstört wird, sondern sich einfach in die isomere Isäthionsäure umwandelt, welche durch weitere Behandlung mit Schwefelsäure zuletzt in Oxyäthylendisulfonsäure: $(C_2H_4O)''\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2H_2$ übergeht, und sich also in dieser Hinsicht der Phenyloxydschwefelsäure analog verhält.

---

[1]) Das chemische Laboratorium der Universität Marburg u. s. w. S. 168.

Nach diesen Erfahrungen halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass die Phenylsäure, wenn sie wirklich ein Oxydhydrat ist, im ersten Stadium der Einwirkung der Schwefelsäure eine der Aetherschwefelsäure ähnlich constituirte Phenyloxydschwefelsäure giebt, die dann nachher, ähnlich wie die Aetherschwefelsäure, aber viel leichter sich in die isomere Oxyphenylschwefelsäure umsetzt.

Ob das Phenol eine dem Benzol analoge Verbindung, d. h. Oxybenzol: $(C_6H_5O)H$, oder gleich den Alkoholen ein wirkliches Oxydhydrat sei, wie die Formel: $(C_6H_5)OH$ ausdrückt, dürfte im Augenblick schwer zu entscheiden sein, da eben so viele Beobachtungen dafür, wie dagegen sprechen. Eins jedoch erachte ich als zweifellos, nämlich dass, wenn es gleich den Alkoholen ein Oxydhydrat ist, es keinenfalls die innere Constitution der Alkohole besitzt.

Die normalen primären Alkohole enthalten ausnahmslos zwei durch Sauerstoff leicht ersetzbare typische Wasserstoffatome. Sie sind als Verbindungen des vierwerthigen Stammradicals C zu definiren, welche neben zwei selbstständig functionirenden (typischen) Wasserstoffatomen stets (wenn wir vom Methylalkohol selbst absehen) ein Alkoholradical und die Gruppe HO enthalten, wie die Formel des Aethylalkohols: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}[C]OH$ symbolisch ausdrückt.

Dem Phenyloxydhydrat fehlen entschieden die beiden typischen Wasserstoffatome, und eben deshalb geht ihm die Fähigkeit ab, ein Aldehyd und die zugehörende Säure zu liefern.

Man könnte sich vorstellen, dass das Phenyloxydhydrat da, wo die eigentlichen Alkohole zwei Wasserstoffatome und ein Alkoholradical enthalten, oder wo das Methyloxydhydrat $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}[C]OH$ drei Wasserstoffatome besitzt, ein dreiwerthiges Radical von der Zusammensetzung: $(C_5H_5)'''$ führt, wonach die Zusammensetzung des Phenyloxydhydrats durch die Formel: $(C_5H_5)'''[C]OH$ auszudrücken sein würde. Verbindungen dieser Art sind bis jetzt zwar noch nicht bekannt, doch lässt sich gegen die Möglichkeit ihrer Existenz um so weniger ein Einwand erheben, als wir im Cyan ein jenem Phenylradical: $(C_5H_5)C$ ähnliches Radical kennen, wo die Sättigungscapacität desselben vierwerthigen Stammradicals C ebenfalls durch ein dreiwerthiges Radical bis zu drei Viertel befriedigt ist:

Cyan $N'''C$,

Phenyl $(C_5H_5)'''C$.

Ich unterlasse es, diese vermuthungsweise ausgesprochene Idee jetzt weiter auszuführen, und begnüge mich, jene Frage angeregt zu haben.

Da gleich der Schwefelsäure fast alle anderen zweibasischen Säuren, sogar die schwache Kohlensäure, den Aetherschwefelsäuren entsprechende Verbindungen eingehen, so ist von vornherein zu erwarten, dass auch die zweibasische schweflige Säure eine ätherschweflige Säure oder solche schwefligsaure Salze liefert, welche neben einem Atom Metalloxyd ein Atom eines Alkyloxyds [1]) enthalten, deren Analogie mit den ätherschwefelsauren Salzen folgende Formeln veranschaulichen mögen:

Aetherschwefelsaures Kali: $(SO_2)\begin{cases} OC_2H_5 \\ OK \end{cases}$,

Aetherschwefligsaures Kali: $(SO)\begin{cases} OC_2H_5 \\ OK \end{cases}$.

Auffallender Weise — und dies ist bezeichnend für die jetzige Zeit, wo auf das Formelschreiben zu grosses Gewicht gelegt und über dem Formuliren der innere Zusammenhang der Erscheinungen häufig übersehen wird — werden als ätherschwefligsaure Salze von vielen Chemikern die Salze derjenigen organischen Schwefelsäuren angesehen, welche durch Oxydation der Mercaptane oder Zweifach-Schwefelalkyle mittelst Salpetersäure, sowie durch Behandlung vieler Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Schwefelsäure entstehen. Diese Auffassung ist deshalb auffallend und befremdend, weil diese Säuren, die ich Alkylschwefelsäuren nenne, da ich sie als Derivate der Schwefelsäure betrachte, welche an Stelle eines Hydroxyls der Schwefelsäure ein Alkoholradical enthalten, mit den Aetherschwefelsäuren und den anderen Aethersäuren weder hinsichtlich ihrer Bildungsweise noch auch in ihrem chemischen Verhalten die mindeste Aehnlichkeit haben.

Vergleichen wir die Aethyloxydschwefelsäure:

$$(SO_2)\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \end{cases}$$

und die irriger Weise für äthyloxydschweflige Säure gehaltene Aethylschwefelsäure: (C_2H_5) $[SO_2]$ OH als Repräsentanten dieser beiden Säuregruppen mit einander.

---

[1]) Ich gebrauche das kurze Wort „Alkyl" für „Alkoholradical" und sage demnach oben statt: ein Atom des Oxyds eines Alkoholradicals, viel kürzer: ein Atom eines Alkyloxyds.

Jene ist in wässeriger Lösung eben so unbeständig und durch Erhitzen derselben eben so leicht zersetzbar, als diese sich durch grosse Stabilität auszeichnet; und so leicht es gelingt, aus jener Schwefelsäure frei zu machen, so erfolglos sind die Versuche geblieben, diese bei gleicher Behandlung in schweflige Säure oder ein schwefligsaures Salz und Alkohol zu zerlegen. — Die Alkalisalze der ersteren, mit essigsaurem Kali, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium u. a. trocken gemengt und erhitzt, liefern reichliche Mengen Essigäther, Schwefeläthyl, Schwefelcyanäthyl u. s. w., die Salze der letzteren geben unter gleichen Bedingungen keine Spur davon. — Aetherschwefelsaures Kali mit Fünffach-Chlorphosphor erwärmt, erzeugt unter Zersetzung Chloräthyl, Schwefelsäurechlorid und andere Producte; das äthylschwefelsaure Kali giebt bei gleicher Behandlung nur Aethylschwefelsäurechlorid und Chlorkalium.

Endlich verdient auch noch die Thatsache Beachtung, dass, so leicht sonst die schwefligsauren Verbindungen beim Erhitzen mit starker Salpetersäure Schwefelsäure erzeugen, jene Aethylschwefelsäure und überhaupt die analog constituirten Alkylschwefelsäuren sogar mit rauchender Salpetersäure erhitzt werden können, ohne zersetzt und oxydirt zu werden.

Diese und ähnliche Erwägungen haben mir die Vorstellung, dass jene durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe und die durch Oxydation der Mercaptane und der Schwefelalkyle mittelst Salpetersäure entstehenden Säuren den Aetherschwefelsäuren analog constituirt, d. h. als ätherschweflige Säuren zu betrachten seien, von jeher als durchaus unzulässig und irrig erscheinen lassen. Schon vor längerer Zeit habe ich über diesen Gegenstand in meinem Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II, Seite 746 geäussert: Um festzustellen, dass die wirklichen ätherschwefligen Säuren ganz andere Eigenschaften haben als die Alkylschwefelsäuren, und dass sie sehr unbeständige Körper seien, dazu bedürfe es meines Erachtens kaum noch des Experiments.

Dieses Experiment würde in der Erzeugung von Salzen einer wirklichen ätherschwefligen Säure zu bestehen haben. Ein solches Salz ist in dem mit dem äthylschwefelsauren Kali isomeren ätherschwefligsaurem Kali jetzt von Dr. Warlitz (siehe die folgende Abhandlung) dargestellt. Derselbe hat bestätigt, was vorauszusehen war, dass die ätherschweflige Säure eine sehr unbeständige Säure ist, und ganz andere Eigenschaften hat, wie die isomere sehr stabile Aethylschwefelsäure. Damit ist die Hypothese, dass die Alkylschwefelsäuren ätherschweflige Säuren seien, welche wirklich nie einen anderen Halt gehabt hat, als die bequeme Formulirung, auch noch dieses Scheins von Begründung beraubt.

XI.

Ueber die der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure.

Von Dr. R. Warlitz.

(Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. **143**, S. 72; 1867.)

Obgleich die kürzlich von Endemann [1]) veröffentlichten Versuche, welche die Darstellung der mit der Aethylschwefelsäure isomeren ätherschwefligen Säure bezweckten, nicht zu dem erstrebten Resultate geführt haben, so hielt Professor Kolbe die Frage damit noch nicht für erledigt, und veranlasste mich zur Anstellung neuer Versuche in jener Richtung, welche in der That den erwarteten günstigen Erfolg gehabt haben. Endemann hat gefunden, dass das schwefligsaure Aethyloxyd bei anhaltendem Erhitzen mit wässeriger Kalilauge das Kalisalz derselben Aethylschwefelsäure giebt, welche durch Oxydation von Zweifach-Schwefeläthyl oder Mercaptan mit Salpetersäure entsteht.

Die nahe liegende Vermuthung, dass das isomere ätherschwefligsaure Kali die Eigenschaft haben möge, durch metamere Umsetzung seiner Bestandtheile in äthylschwefelsaures Kali überzugehen, veranlasste mich, zu versuchen, ob vielleicht unter Vermeidung der Wärme bei der Reaction selbst wie auch beim Eindunsten der Flüssigkeit, das ätherschwefligsaure Kali Bestand habe.

Zur Darstellung grösserer Mengen von schwefligsaurem Aethyloxyd befolgte ich Anfangs die von Endemann gegebene Vorschrift. Derselbe giebt an, die beste Ausbeute erhalten zu haben bei Anwendung von überschüssigem Alkohol und von bei 24⁰ mit Chlorgas gesättigtem Chlorschwefel, und beruft sich dabei auf Versuche, welche Herr Ziegler auf seine Veranlassung in dieser Richtung angestellt habe.

Ich fand sehr bald, dass die von Endemann für günstig ausgegebenen Bedingungen gerade die allerungünstigsten sind, da ich bei genauer Befolgung seiner Vorschrift entweder nur eine sehr geringe Ausbeute oder gar kein schwefligsaures Aethyloxyd erhielt. Endemann hat sich bei Abfassung seiner Abhandlung entschieden

[1]) Ann. Chem. Pharm., **140**, 333.

geirrt. Denn Dr. Ziegler, von welchem ich mir nähere Auskunft erbat, hat mir Folgendes darüber mitgetheilt:

„Bei der Darstellung von schwefligsaurem Aethyloxyd erhielt ich unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwendung von gewöhnlichem Chlorschwefel die grösste Ausbeute an jenem Aether, etwas weniger mit reinem Halb-Chlorschwefel, noch weniger bei Anwendung eines solchen, der bei etwa 20° mit Chlor gesättigt war; bei 0° gesättigter Chlorschwefel liefert eine nur ganz geringe Menge davon.“

„Vorstehende Angaben habe ich seiner Zeit Herrn Endemann mitgetheilt, in dessen bezüglicher Abhandlung jedoch fehlerhaft Notiz davon genommen ist.“

Ich habe obige Angaben von Dr. Ziegler vollkommen bestätigt gefunden. Zur Bereitung des Halb-Chlorschwefels brachte ich gewöhnlichen Stangenschwefel in eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte und leitete einen Strom von gewaschenem und getrocknetem Chlorgas darüber, wobei ich die Retorte so stark erhitzte, dass der gebildete Chlorschwefel überdestillirte. Dieses Product habe ich unmittelbar zur Darstellung von schwefligsaurem Aethyloxyd verwandt. 500 Grm. desselben wurden in einer tubulirten Retorte mit aufwärts gerichtetem und mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbundenem Halse, auf etwa 60° erhitzt, und darauf mit 280 Grm. ganz absolutem Alkohol in der Weise versetzt, dass derselbe durch eine in den Tubulus eingesetzte Trichterröhre mit Hahn langsam eintropfte. Die gleichmässige Reaction wurde durch fortgesetztes gelindes Erhitzen und häufiges Bewegen der Flüssigkeit unterstützt.

Mit dem Zusatz der letzten Antheile des Alkohols hört die in einem gewissen Stadium der Reaction reichliche Abscheidung von Schwefel fast ganz auf und die Flüssigkeit besitzt dann nur noch einen sehr schwachen Geruch nach Chlorschwefel. Der Retorteninhalt wird nun noch eine Stunde lang auf einer Temperatur von etwa 60° erhalten und sodann destillirt. Was unter 150° übergeht, besteht hauptsächlich aus Chlorwasserstoff und Chloräthyl enthaltendem Alkohol. Bei 150° fängt die Flüssigkeit an sich zu bräunen, und das nun Uebergehende ist von etwas Chlorschwefel schwach gelblich gefärbter Schwefligsäureäther. In der Retorte bleibt Schwefel zurück.

Um aus dem letzten Destillat den Rest von Chlorschwefel zu entfernen, wird dasselbe am Besten mit etwas absolutem Alkohol versetzt, das Gemisch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen und fractionirt destillirt. Nach mehrmaligen Rectificationen des Products erhielt ich aus obigen Mengen, nämlich aus

280 Grm. Alkohol und 500 Grm. Halb-Chlorschwefel, 120 Grm. ganz reinen Schwefligsäureäther.

Um diesen Aether in ätherschweflige Säure zu verwandeln, fügte ich einer abgewogenen Menge desselben nach und nach, so dass die Flüssigkeit immer alkalisch blieb, etwas mehr als die äquivalente Menge ganz reinen, in der fünffachen Menge Wasser gelösten Kalis hinzu. Das die Mischung enthaltende Gefäss wurde Anfangs mit Eiswasser abgekühlt und später bei gewöhnlicher Temperatur häufig geschüttelt. Wenn nach einigen Tagen die Anfangs oben aufschwimmende Schicht von Schwefligsäureäther verschwunden ist [1]), wird die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt und dann im luftleeren Raume zur Trockne gebracht.

Den trockenen Rückstand habe ich zunächst mit neunzigprocentigem warmem Alkohol ausgezogen, darauf die klar filtrirte alkoholische Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht, und das hinterbleibende Salz zur vollkommenen Reinigung nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Da bei der Zersetzung des Schwefligsäureäthers durch wässerige Kalilauge auch in der Kälte immer viel schwefligsaures Kali entsteht, so ist die Ausbeute an ätherschwefligsaurem Kali verhältnissmässig gering.

Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,505 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,297 Kohlensäure und 0,157 Wasser.

0,595 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,350 schwefelsaures Kali.

0,186 Grm. gaben 0,290 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen passen eben so gut auf die Zusammensetzung des ätherschwefligsauren Kalis $(SO)\begin{cases} OC_2H_5 \\ OK \end{cases}$, wie auf die des isomeren äthylschwefelsauren Kalis: $(C_2H_5)[SO_2]OK$.

---

[1]) Es ist bemerkenswerth, dass das schwefligsaure Aethyloxyd, welches durch Wasser oder wässerige Kalilauge schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur so leicht zersetzt wird, in Berührung mit Ammoniak verhältnissmässig sehr beständig ist. Alkoholische Ammoniaklösung wirkt, wie schon Carius beobachtet hat, bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht darauf ein. Erst beim Erhitzen auf 100° in einer verschlossenen Röhre verschwindet der Aether unter Bildung von schwefligsaurem Ammoniak. Durch wässerige Ammoniaklösung erleidet er auch bei 100° keine merkbare Veränderung, wird aber davon bei 140° zerlegt. — Mit ätherischer Ammoniakflüssigkeit verträgt der Aether eine Temperatur von 150°, ohne davon verändert zu werden.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	16,22	16,04
H_5	5	3,38	3,45
K	39	26,35	26,33
S	32	21,62	21,39
O_3	48	32,43	—
	148	100,00	

Das analysirte Salz hat folgende Eigenschaften: es ist in Wasser und heissem neunzigprocentigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol auch bei Siedhitze ziemlich schwer löslich, und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in zarten weichen atlasglänzenden Schüppchen ab. Frisch bereitet ist es vollkommen geruchlos, aber nach einiger Zeit fängt es an, den Geruch nach Schwefeläthyl zu verbreiten, und die wässerige Lösung enthält dann schwefelsaures Salz.

Endemann (a. a. O., S. 344) giebt an, gefunden zu haben, dass das äthylschwefelsaure Kali, dessen Säure aus Zweifach-Schwefeläthyl durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen war, beim Aufbewahren nach einiger Zeit ebenfalls den Geruch nach Schwefeläthyl verbreite und dann auf Schwefelsäure reagire. Mir scheint auch hier ein Irrthum obzuwalten. Veranlasst durch die grosse innere Unwahrscheinlichkeit dieses Verhaltens habe ich aus äthylschwefelsaurem Baryt, der schon vor mehreren Jahren dargestellt war und sich vollkommen klar in Wasser löste, das Kalisalz durch Fällen mit kohlensaurem Kali und Ausziehen des zur Trockne verdampften Salzes mit heissem Alkohol bereitet. Dasselbe zeigt indessen selbst nach monatelangem Aufbewahren nicht den mindesten Geruch nach Schwefeläthyl, noch auch eine Schwefelsäurereaction.

Wahrscheinlich hat Endemann das aus Schwefligsäureäther mit Kalilauge gewonnene Salz durch ein Versehen mit jenem äthylschwefelsauren Salz verwechselt. Immerhin bleibt seine Beobachtung, dass jenes Salz beim Stehen den Geruch nach Schwefeläthyl ausgiebt und dann Schwefelsäure enthält, insofern richtig, als eben diese für die ätherschweflige Säure charakteristische Reaction beweist, dass auch in den durch Erhitzen von schwefligsaurem Aethyloxyd mit wässeriger Kalilauge enthaltenen Product ätherschwefligsaures Kali vorhanden war.

Beim Erhitzen in einem Röhrchen zersetzt sich und verkohlt das ätherschwefligsaure Kali viel leichter als das isomere äthylschwefelsaure Salz, unter Ausgabe eigenthümlich riechender Dämpfe

von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen, verschieden von denen, welche das äthylschwefelsaure Kali ausgiebt.

Mit concentrirter Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, wo das äthylschwefelsaure Kali ganz unverändert bleibt, trübt es sich unter Ausscheidung kleiner, unter dem Mikroskop deutlich erkennbarer Oeltropfen und unter Verbreitung eines widrigen Mercaptangeruchs. Jodsäurestärkepapier wird von den Dämpfen gebläut.

Diese Reactionen beweisen, dass durch Zerlegung von schwefligsaurem Aethyloxyd mit wässeriger kalter Kalilauge ein Salz entsteht, welches mit dem äthylschwefelsauren Kali isomer aber nicht identisch ist, und dessen grosse Unbeständigkeit sowie seine Bildungsweise (ganz analog der des ätherschwefelsauren und ätheroxalsauren Kalis aus schwefelsaurem resp. oxalsaurem Aethyloxyd) es höchst wahrscheinlich machen, dass es das wahre, dem ätherschwefelsauren Kali analog constituirte ätherschwefligsaure Salz ist.

Dass dasselbe in ähnlicher Verbindungsweise wie das ätherschwefelsaure Kali Aethyloxyd als solches wirklich enthält, geht unzweideutig noch daraus hervor, dass es, innig mit trockenem Cyankalium gemengt, beim Erhitzen den charakteristischen intensiven Geruch des rohen Cyanäthyls verbreitet. Aethylschwefelsaures Kali giebt bei gleicher Behandlung mit Cyankalium kein Cyanäthyl.

Jenes Cyanäthyl hätte möglicherweise von einem Gehalt des ätherschwefligsauren Kalis an ätherschwefelsaurem Salze herrühren können. Um zu prüfen, ob letzteres etwa beigemengt sei, habe ich die wässerige Lösung jenes Salzes mit Chlorbaryum versetzt. Wäre ätherschwefelsaures Kali zugegen gewesen, so würde, wovon ich mich noch durch einen besonderen Gegenversuch überzeugt habe, ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstanden sein, was jedoch nicht geschah. Bei der geringen Menge, welche mir von dem ätherschwefligsauren Kali für diese Versuche zu Gebote stand, liess sich durch den Geruch nicht deutlich erkennen, ob beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure schweflige Säure frei wird.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass, als ich versuchte, die wässerige Lösung des ätherschwefligsauren Kalis im Wasserbade einzudampfen, der nach dem völligen Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bleibende Rückstand beim Erwärmen zwar noch den Geruch nach Schwefeläthyl ausgab, aber bei Weitem nicht so stark, wie das von vorn herein durch Abdampfen im Vacuum erhaltene Salz, woraus zu schliessen ist, entweder dass das ätherschwefligsaure Kali beim Verdampfen an der Luft Sauerstoff aufgenommen

und sich theilweise in ätherschwefelsaures Salz verwandelt hat, oder dass es in der Wärme eine metamere Umsetzung unter Bildung von äthylschwefelsaurem Kali erfährt. Hierüber werden fernere neue Versuche entscheiden müssen.

Wie auch dieselben ausfallen mögen, so erachte ich es durch obige Versuche für hinlänglich erwiesen, dass neben der beständigen Aethylschwefelsäure eine zweite isomere Säure existirt, welche aus schwefligsaurem Aethyloxyd und Kalilauge unter ganz ähnlichen Verhältnissen entsteht, wie andere Aethersäuren, und welche, eben so leicht veränderlich wie diese letzteren, als die wirkliche ätherschweflige Säure anzusprechen ist.

XII.

Ueber die Salze der Phenyloxydschwefelsäure.

Von Emil Menzner.

(Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 143, 175; 1867.)

Die Salze der Phenyloxydschwefelsäure sind bis jetzt noch ziemlich mangelhaft beschrieben; ich habe deshalb auf Veranlassung des Professor Kolbe mehrere derselben dargestellt und theile nachstehend die gemachten Beobachtungen mit.

Zur Gewinnung der reinen Säure, die hernach zur Darstellung der Salze diente, habe ich krystallisirtes Phenol und Schwefelsäurehydrat zu gleichen Aequivalenten gemischt, das Gemisch im Wasserbade auf 100° erhitzt und nach 24stündigem Stehen mit viel Wasser verdünnt. Nach Neutralisirung mit kohlensaurem Bleioxyd wurde die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Phenyloxydschwefelsäure erst in der Wärme, zuletzt unter dem Exsiccator über Schwefelsäure concentrirt. Sie hinterbleibt dann als röthliche, stark sauer reagirende, leicht zerfliessliche krystallinische Masse.

Die durch Neutralisation dieser Säure mit den betreffenden Basen oder kohlensauren Verbindungen erhaltenen Salze sind durchweg in Wasser löslich, grösstentheils leicht zu krystallisiren, und enthalten mit Ausnahme des Ammoniaksalzes sämmtlich Krystall-

wasser. Die meisten Verbindungen verlieren ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 140°. Das Blei- und Kupfersalz lassen sich nicht ohne Zersetzung von ihrem Krystallwasser befreien.

Phenyloxydschwefelsaures Kali: $(SO_2)\begin{cases}OC_6H_5\\OK\end{cases} + \frac{1}{2}H_2O$,

krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten ½ Mol. Wasser, welches bei 140° fortgeht.

0,770 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,915 Kohlensäure und 0,202 Wasser.

0,3055 Grm., geglüht, dann mit Schwefelsäure übergossen und nach dem Verjagen der Schwefelsäure nochmals stark geglüht, gaben 0,121 schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
K	17,72	17,97
C_6	32,55	32,43
H_6	2,72	2,9
S	14,46	—
$O_{3\frac{1}{2}}$	32,55	—
	100,00	
$\frac{1}{2}H_2O$	4,07	4,13

Phenyloxydschwefelsaures Natron:

$$(SO_2)\begin{cases}OC_6H_5\\ONa\end{cases} + 2H_2O,$$

krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Es giebt seine 2 Mol. Krystallwasser bei 140° aus.

0,5204 Grm. gaben 0,590 Kohlensäure und 0,1854 Wasser.

0,4115 Grm. gaben 0,120 schwefelsaures Natron.

0,548 Grm. gaben bei 140° 0,0825 Wasser aus.

	Berechnet	Gefunden
Na	9,92	9,42
C_6	31,03	30,92
H_9	3,88	3,90
S	13,79	—
O_6	41,38	—
	100,00	
$2\,H_2O$	15,5	15,15

Phenyloxydschwefelsaures Ammoniumoxyd:

$$(S\,O_2)\begin{cases}O\,C_6\,H_5\\O\,H_4\,N\end{cases},$$

krystallisirt ohne Wasser in weissen glänzenden Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, und verträgt Erhitzen auf 140° ohne sich zu verändern.

0,3646 Grm. gaben 0,507 Kohlensäure und 0,160 Wasser = 37,9 Proc. Kohlenstoff und 4,8 Wasserstoff. Obige Formel verlangt 37,7 Proc. Kohlenstoff und 4,7 Proc. Wasserstoff.

Phenyloxydschwefelsaurer Baryt:

$$(S O_2)\begin{cases}O C_2 H_5\\O Ba\end{cases} + {}^3/_2\,H_2O,$$

krystallisirt in sehr kleinen sich zusammenhäufenden Nadeln, ist in Wasser viel weniger löslich, als die obigen Verbindungen, in kochendem 80procentigem Alkohol schwer löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Es giebt sein Krystallwasser bei 150° vollständig aus.

0,4705 Grm. gaben 0,4613 Kohlensäure und 0,1313 Wasser.

0,5105 Grm. gaben 0,2245 schwefelsauren Baryt.

0,509 Grm. verloren bei 150° 0,0495 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25,51	26,04
C_6	26,82	26,74
H_8	2,98	3,10
S	11,92	—
$O^5/_2$	32,77	—
	100,00	
${}^3/_2\,H_2O$	10,05	9,73

Phenyloxydschwefelsaurer Kalk:

$$(SO_2)\begin{cases} OC_6H_5 \\ OCa \end{cases} + 3\,H_2O,$$

ist in Wasser und heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, krystallisirt in kleinen durchsichtigen Blättchen, verliert sein Krystallwasser bei 140⁰. Die letzten Antheile lassen sich jedoch bei dieser Temperatur nur schwierig austreiben, wie die Analyse ausweist.

0,500 Grm. gaben 0,5294 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

1,163 Grm. mit Schwefelsäure erhitzt und geglüht gaben 0,316 schwefelsauren Kalk.

1,163 Grm. verloren bei 140⁰ 0,238 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Ca	8,10	8,0
C_6	29,15	28,8
H_{11}	4,45	4,5
S	12,96	—
O_7	45,34	—
	100,00	
$3\,H_2O$	21,86	20,5

Phenyloxydschwefelsaure Magnesia:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\begin{cases} O_2(C_6H_5)_2 \\ O_2Mg \end{cases} + 7\,H_2O,$$

krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, verliert sein Krystallwasser bei 125⁰ C.

0,561 Grm. gaben 0,588 Kohlensäure und 0,255 Wasser.

1,035 Grm. gaben 0,235 pyrophosphorsaure Magnesia.

1,035 Grm. gaben bei 125⁰ 0,267 Wasser aus.

	Berechnet	Gefunden
Mg	4,84	4,90
C_{12}	29,03	28,56
H_{24}	4,84	5,4
S_2	12,90	—
O_{15}	48,39	—
	100,00	
$7\,H_2O$	25,48	25,83

Phenyloxydschwefelsaures Manganoxydul:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O_2(C_6H_5)_2 \\ O_2Mn \end{matrix} \right. + 7 H_2O,$$

krystallisirt in schwach roth gefärbten Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, verliert alles Krystallwasser bei 130°.

0,5235 Grm. gaben 0,522 Kohlensäure und 0,237 Wasser.

0,676 Grm. wurden in wässeriger Lösung mit Natronlauge gefällt. Beim Glühen des Niederschlags hinterblieben 0,097 Manganoxydoxydul.

0,535 Grm. verloren bei 130° 0,128 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Mn	10,47	10,35
C_{12}	27,32	27,17
H_{24}	4,55	4,85
S_2	12,14	—
O_{16}	45,52	—
	100,00	
$7 H_2O$	23,93	23,90

Phenyloxydschwefelsaures Zinkoxyd:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O_2(C_6H_5)_2 \\ O_2Zn \end{matrix} \right. + 7 H_2O,$$

krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, ist in Wasser und Alkohol löslich, verliert bei 125° sein Krystallwasser.

0,577 Grm. gaben 0,564 Kohlensäure und 0,233 Wasser.

0,932 Grm. lieferten 0,143 Zinkoxyd.

0,580 Grm. verloren beim Erhitzen auf 125° 0,131 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Zn	12,10	12,32
C_{12}	26,81	26,58
H_{24}	4,47	4,48
S_2	11,92	—
O_{16}	44,70	—
	100,00	
$7 H_2O$	23,46	22,58.

Phenyloxydschwefels. Bleioxyd: $\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O_2(C_6H_5)_2 \\ O_2Pb \end{matrix}\right. + 5H_2O$,

krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, verliert beim Erhitzen auf 130° nur 3 Mol. Wasser. Ueber 130° hinaus erhitzt zersetzt es sich.

0,516 Grm. gaben 0,421 Kohlensäure und 0,148 Wasser.

0,564 Grm. gaben 0,264 schwefelsaures Blei.

0,501 Grm., bis 130° erhitzt, verloren 0,041 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Pb	32,21	32,00
C_{12}	22,39	22,23
H_{20}	3,11	3,19
S_2	9,95	—
O_{13}	32,34	—
	100,00	
$3H_2O$	8,39	8,18
$(5H_2O$	14,0)	—

Phenyloxydschwefelsaures Kupferoxyd:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O_2(C_6H_5)_2 \\ O_2Cu \end{matrix}\right. + 6H_2O,$$

krystallisirt in grünen rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, giebt beim Erhitzen auf 135° nur 5 Mol. Wasser aus. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt wird es zersetzt.

0,436 Grm. gaben 0,440 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

0,559 Grm. gaben 0,085 Kupferoxyd.

0,716 Grm. gaben bei 135° 0,122 Wasser aus.

	Berechnet	Gefunden
Cu	12,25	12,09
C_{12}	27,83	27,56
H_{22}	4,25	4,48
S_2	12,37	—
O_{14}	43,30	—
	100,00	
$5H_2O$	17,39	17,04
$(6H_2O$	21,65)	—

Die grosse Beständigkeit der phenyloxydschwefelsauren Salze, wie insbesondere auch der Phenyloxydschwefelsäure selbst, welche in wässeriger Lösung anhaltendes Sieden verträgt, ohne verändert zu werden, gegenüber der leichten Zersetzbarkeit der normalen Aetherschwefelsäuren, d. h. derjenigen, welche die normalen Alkohole erzeugen, und ihrer Salze, unterstützt die schon mehrfach ausgesprochene Vermuthung, dass die Phenyloxydschwefelsäure anders constituirt sei, als diese.

Ob wir annehmen dürfen, dass sie nach Art der Isäthionsäure constituirt, also Oxyphenylschwefelsäure sei:

Isäthionsäure . . . . $(C_2H_5O)[SO_2]OH$,
Oxyphenylschwefelsäure . . $(C_6H_5O)[SO_2]OH$,

d. h., ob sie als Derivat der Schwefelsäure zu betrachten ist, welche an Stelle eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome Oxyphenyl enthält, darüber wage ich jetzt kein Urtheil abzugeben.

XIII.

Ueber Phenylsäure und einige Abkömmlinge derselben.

Von Dr. Glutz.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 143, S. 181; 1867).

Das Phenyloxydhydrat theilt mehrere Eigenschaften mit den Alkoholen der Fettsäurereihe und wird daher vielfach zu den Alkoholen gezählt, wie denn auch der Name Phenylalkohol in der chemischen Literatur ein geläufiger ist. In neuerer Zeit haben zahlreiche Arbeiten den Kreis unserer Kenntnisse über diesen interessanten Körper sehr erweitert; besonders die Versuche, ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und die Atomgruppen Untersalpetersäure und Amid zu ersetzen, fanden in dem äusserst stabilen Phenylkörper geeigneten Boden.

Die Bemühungen, durch Oxydation zu kohlenstoffärmeren Derivaten des Phenols zu gelangen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Die grosse Beständigkeit, welche den Wasserstoffsubstitutionen zu Gute kommt, erweist sich hier als bislang unüberwindliches Hinderniss.

Abgesehen von den specielleren kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Bestandtheilen der Phenylsäure ist schon vielfach die Frage aufgeworfen, in welcher Verbindungsweise der Sauerstoff darin existirt, ob er unmittelbar mit dem Kohlenstoff verbunden, oder ob er mit dem Phenylradical als solchem vereinigt ist, oder endlich, ob er in Form von Wasserstoffsuperoxyd als Substitut des Wasserstoffs im entsprechenden Kohlenwasserstoff fungire.

Letztere Ansicht ist heut zu Tage die überwiegende geworden. Die von Kolbe und Lautemann bewerkstelligte Synthese der Salicylsäure aus Phenylsäure und Kohlensäure kann als directer Beweis dafür angesehen werden, obgleich hier die Möglichkeit einer molecularen Umsetzung, ähnlich derjenigen bei der Umbildung der Aethyloxydschwefelsäure in Isäthionsäure, nicht ausgeschlossen ist.

Der Unterschied der beiden Ansichten lässt sich durch folgende Formeln symbolisch ausdrücken:

$$(C_6H_5)OH \qquad\qquad C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HO\end{matrix}\right\}H$$

Nachstehende Arbeit ist in der Absicht unternommen, über die berührte Frage weitere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Schon Gerhardt und Laurent haben Fünffach-Chlorphosphor auf Phenyloxydhydrat einwirken lassen, und gefunden, dass dabei Chlorphenyl entsteht (Ann. Chem. Pharm., **75**, 79). Später sind die daraus hervorgehenden Producte von Scrugham (Ann. Chem. Pharm., **92**, 317) und von Riche (Ann. Chem. Pharm., **121**, 357) untersucht worden, deren Angaben über Bildungsweise und Eigenschaften der Abkömmlinge aber noch in mehrfacher Hinsicht unvollständig blieben.

Da möglicher Weise die resultirenden Producte einige Thatsachen ergeben konnten, welche einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Phenyloxydhydrats selbst gestatteten, unterwarf ich beträchtliche Mengen desselben der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor.

Gleiche Moleküle Phenyloxydhydrat und Fünffach-Chlorphosphor wurden in einem geräumigen Kolben mit einander vermischt und das Gemenge circa drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die Reaction ging unter starker Salzsäureentwickelung und Verflüssigung des Inhalts vor sich. Behufs der Destillation

wurde das Ganze in eine Retorte gebracht und über freiem Feuer erhitzt. Zwischen 215 und 250° ging eine bewegliche Flüssigkeit über, ohne dass selbst im Anfange merkliche Mengen von Phosphoroxychlorid sich bildeten. Das Uebergegangene besteht aus angenehm benzolartig riechendem Chlorphenyl und Phenyloxydhydrat. Zur Reindarstellung des ersteren schüttelt man mit verdünnter Natronlauge, bis alles Phenyloxydhydrat entfernt ist, wäscht einige Mal mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Die Flüssigkeit, der Destillation unterworfen, geht bei 136° vollständig über. Das beschriebene Verfahren giebt eine reichliche Ausbeute.

Der Umstand, dass während des Verlaufes des Processes kein Phosphoroxychlorid frei wird, berechtigt zu der Annahme, dass das entstehende Chlorid mit unverändertem Phenyloxydhydrat unter Salzsäurebildung phosphorsaures Phenyloxyd erzeugt, gemäss der Gleichung:

$$3(C_6H_5OH) + POCl_3 = (C_6H_5O)_3PO + 3HCl.$$

Die Thatsache, dass Phosphoroxychlorid zu Phenyloxydhydrat gebracht, unter starker Salzsäureentbindung ein öliges Product liefert, welches nach langem Stehen ähnlich krystallisirt, wie phosphorsaures Phenyloxyd, und auch in anderen Eigenschaften Uebereinstimmung mit diesem zeigt, spricht für den Verlauf der angeführten Umsetzung.

Die Eigenschaften des Chlorphenyls sind theilweise von Scrugham und Riche in den oben citirten Abhandlungen beschrieben. Ihre Angaben über die Indifferenz desselben gegen Chlor entziehende Agentien fand ich durch zahlreich angestellte Versuche bestätigt.

Mit höchst concentrirter wässeriger Kalilauge gekocht wird Phenyloxydhydrat nicht regenerirt; in einer zugeschmolzenen Röhre mit weingeistiger Ammoniaklösung auf 200° erhitzt bildet sich kein Anilin, eben so verhält es sich indifferent gegen nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in weingeistiger Lösung.

Es verhält sich gerade so wie ein Kohlenwasserstoff, der gar kein Chlor besitzt. Oxydirenden Einflüssen bietet Chlorphenyl denselben Widerstand, wie Benzol und unterliegt bei starker Oxydation gänzlicher Zerstörung. Von englischer Schwefelsäure wird es aufgelöst unter Bildung von

Chlorphenylschwefelsäure. — Reines Chlorphenyl, drei bis vier Stunden lang mit einem Ueberschuss von englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, löst sich allmälig in derselben auf. Nach dem Erkalten kann das braune Liquidum mit Wasser gemischt werden, ohne dass bedeutende Trübung von wieder ausgeschiedenem Chlorphenyl stattfindet. Wird mit viel Wasser ver-

dünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und im Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so bleibt nach dem Verdampfen des Wassers über freiem Feuer und zuletzt auf dem Wasserbade die freie Säure als schwach gelb gefärbter Syrup zurück. Im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisirt dieselbe langsam in grossen Prismen, die an der Luft Wasser anziehen und eine morgenrothe Färbung annehmen.

Die hygroskopischen Eigenschaften der Säure bestimmten mich, das gut krystallisirende Bleisalz zur Analyse zu verwenden.

0,353 Grm. des bei 100^0 getrockneten Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,313 CO_2 und 0,0515 H_2O.

0,4405 Grm. des Salzes gaben 0,225 $PbO\,SO_3$.

Die Formel: $\left(C_6 \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl \end{Bmatrix}\right) [SO_2] O\,Pb_{1/2}$

	verlangt	gefunden
C	24,40	24,20
H	1,35	1,61
PbO	37,8	37,6

Die Säure ist löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether, sie schmilzt beim Erhitzen und wird bei höherer Temperatur unter Entwickelung erstickender Dämpfe zerstört.

In der Chlorphenylschwefelsäure muss das Chlor lockerer gebunden sein, als in dem Chlorphenyl; denn nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam macht das Chlor frei, Wasserstoff tritt an seine Stelle und eine Phenylschwefelsäure wird gebildet, die mit derjenigen aus Benzol und Schwefelsäure dargestellten identisch ist. Um eine vollständige Substitution des Chlors durch Wasserstoff zu effectuiren, hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig erwiesen.

Eine concentrirte Lösung der reinen Säure wird mit verhältnissmässig viel Natriumamalgam auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und die Lösung stets schwach sauer gehalten, bis der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei gesteht. Man nimmt ihn vom Quecksilber ab, trocknet ihn auf dem Wasserbade und zieht wiederholt mit heissem absolutem Alkohol aus. Nach Verjagung des Alkohols bleibt eine weisse Masse zurück, die der Hauptsache nach das Natronsalz der gebildeten Phenylschwefelsäure ist, nebst kleinen Mengen von Kochsalz und unverändertem chlorphenylschwefelsaurem Natron. Sie wird in wenig Wasser gelöst und von Neuem mit Natriumamalgam zusammengebracht, wieder zur Trockne eingedampft und mit Alkohol behandelt. Das ausgezogene Salz ist dann nur

noch durch wenig Kochsalz verunreinigt. Zur vollständigen Entfernung desselben löst man das Natronsalz in wenig Wasser und setzt die berechnete Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzu, um alles Natron in Form von neutralem schwefelsaurem Natron zu erhalten. Es ist so möglich, durch Eindampfen auf dem Wasserbade alle Salzsäure zu verjagen. Durch nachheriges Ausziehen mit kaltem absolutem Alkohol gewinnt man die freie Phenylschwefelsäure. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird mit Wasser verdünnt, mit Barythydrat neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, um etwaige Spuren gebildeter Aetherschwefelsäure zu zerstören. Der Rückstand, wieder gelöst, filtrirt und stark eingemengt, krystallisirt in kleinen weissen Blättchen, gerade so wie das Barytsalz der gewöhnlichen Phenylschwefelsäure. Nach Umständen erscheint das Salz in warzenförmigen Krystallaggregaten, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, als kugelige Anhäufungen derselben rhombischen Täfelchen sich ergeben. Das Barytsalz der gewöhnlichen Säure zeigt diese Form gleichfalls.

Das in angegebener Weise erhaltene, bei 120° getrocknete Salz diente zur Analyse.

I. 0,459 Grm. des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5395 CO_2 und 0,1035 HO.

II. 0,2223 Grm. des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,259 CO_2 und 0,048 HO.

III. 0,468 Grm. des Salzes gaben 0,2417 $BaOSO_3$.

Die Formel $(C_8H_5)[SO_2]OBa$

	verlangt	gefunden		
		I.	II.	III.
C	31,93	32,00	31,77	—
H	2,22	2,50	2,40	—
Ba_2O	33,92	—	—	33,86

Auch das Kupfer- und Bleisalz, aus dem Barytsalz dargestellt, zeigen, was Krystallisation, Löslichkeit und Beständigkeit bei hoher Temperatur anbetrifft, die vollkommenste Uebereinstimmung mit den gleichnamigen Salzen der aus Benzol gewonnenen Phenylschwefelsäure. Das Kupfersalz schiesst aus concentrirter Lösung in dünnen hellblauen Blättchen an. Das Bleisalz krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Schüppchen.

Zu bemerken ist, dass nascirender Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure die Chlorphenylschwefelsäure unverändert lässt;

Kochen mit concentrirter Kalilauge verändert sie ebenfalls nicht. Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt sie unter Kohlensäure- und Chlorentwickelung, jedoch nur in ganz concentrirter Lösung.

Das Bleisalz, mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht behandelt, wird grösstentheils in nitrochlorphenylschwefelsaures Salz umgewandelt, theilweise zerlegt in schwefelsaures Bleioxyd und Chlorphenyl resp. Nitrochlorphenyl: $C_6 \begin{cases} H_4 \\ Cl \\ NO_2 \end{cases}$, welches sich nach der Verdünnung mit Wasser mit demselben überdestilliren lässt und im Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Zur Vergleichung stellte ich mit einer Salpetersäure von der nämlichen Concentration und Chlorphenyl das Nitrochlorphenyl dar und bestimmte die Schmelzpunkte.

Beide Nitrochlorphenyle verflüssigen sich bei 75° und erstarren bei 65 — 60°, sie besitzen denselben angenehmen nitrobenzolartigen Geruch und weisse, etwas ins Gelbe spielende Farbe.

Die Salze der Chlorphenylschwefelsäure zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, und vertragen insbesondere eine hohe Temperatur. Sie sind ohne Ausnahme leicht löslich in Wasser; die Alkalisalze lösen sich in merklicher Menge in absolutem Alkohol.

Chlorphenylschwefelsaures Natron: $\left(C_6 \begin{cases} H_4 \\ Cl \end{cases}\right) [SO_2] O Na + H_2O$. — Es wurde durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Natron erhalten. Die wässerige Lösung liefert nach starkem Einengen würfelähnliche durchsichtige Krystalle, welche schon über Schwefelsäure durch Wasserverlust weiss werden und bei 100° sämmtliches Krystallwasser verlieren.

0,3102 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und geglüht, gaben 0,102 Na_2OSO_3.

0,8903 Grm. des lufttrockenen Salzes auf 100° erhitzt, verloren an Gewicht 0,0645 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Na_2O	14,45	14,34
H_2O	7,74	8,1

Chlorphenylschwefelsaurer Baryt: $\left(C_6 \begin{cases} H_4 \\ Cl \end{cases}\right) [SO_2] O Ba + H_2O$. — Durch Neutralisation der freien Säure mit Barytwasser erhalten, krystallisirt aus wässeriger Lösung in permutterglänzenden Schüppchen.

0,178 Grm. des zwischen Fliesspapier und über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,168 CO_2 und 0,0405 H_2O.

0,312 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,139 Ba_2OSO_3.

	Berechnet	Gefunden
C	25,89	25,73
H	2,22	2,52
Ba_2O	29,35 (Salz wasserfr.)	29,23

Chlorphenylschwefelsaures Bleioxyd: $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)$ $[SO_2]$ O $Pb^1/_2$ + H_2O. — Das Salz krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in grossen blätterigen Massen, die bei 100° sämmtliches Krystallwasser verlieren. Der trockenen Destillation unterworfen wird schweflige Säure frei und geringe Mengen von Phenyloxydhydrat nebst einer dem Chlorphenyl ähnlich riechenden Substanz treten auf.

1,191 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren an Gewicht 0,071 H_2O entsprechend 5,96 Proc. H_2O, berechnet 5,75 Proc. H_2O.

Chlorphenylschwefelsaures Kupferoxyd: $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)$ $[SO_2]$O $Cu^1/_2$ + $^5/_2$ H_2O. — Ist aus dem Barytsalz durch genaues Ausfällen mit Kupfervitriol dargestellt. Die wässerige Lösung besitzt eine gelblich-grüne Farbe. Auf dem Wasserbade eingedampft und über Schwefelsäure gestellt krystallisirt es in kleinen weisslich-grünen Nadeln.

0,452 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0833 CuO.

1,14 Grm. des lufttrockenen Salzes bis auf 140° erhitzt verloren an Gewicht 0,162 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
CuO	17,78	18,42
H_2O	16,83	16,82

Chlorphenylschwefels. Silberoxyd: $\left[C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right]$ $[SO_2]$ O Ag.

Durch Auflösen von frisch gefälltem Silberoxyd in der freien Säure erhalten, krystallisirt aus der gesättigten Lösung in grauweissen perlmutterglänzenden Schüppchen, die sich am Licht langsam schwarz färben:

0,4778 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,2283 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	36,06	35,96

Ich versuchte noch, das Chlorid der Chlorphenylschwefelsäure, resp. die Chlorphenylschwefelsäure selbst durch Behandlung von Phenyloxydschwefelsäure mit Fünffach-Chlorphosphor darzustellen, zugleich mit der Absicht, um zu prüfen, ob die Phenyloxydschwefelsäure sich gegen Fünffach-Chlorphosphor eben so verhält wie die Aetherschwefelsäure.

Nachstehende Versuche zeigen, dass der Process bei der Wirkungsweise des Chlorphosphors auf Phenyloxydschwefelsäure anders verläuft. Trockenes phenyloxydschwefelsaures Kali wurde mit 2 Mol. PCl_5 in einem geräumigen Kolben gut gemischt. Die Reaction begann schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem Verflüssigung eingetreten war, wurde mit aufwärts gerichtetem Kühler im Oelbade mehrere Stunden lang erhitzt, bis nach dem Erkalten kein Fünffach-Chlorphosphor sich mehr ausschied. Ein Theil des erhaltenen Products der Destillation unterworfen, erlitt, nachdem das Phosphoroxychlorid zum grössten Theil überdestillirt war, von 150⁰ an eine vollständige Zersetzung unter Abscheidung von viel Kohle.

Eine andere Portion wurde auf 120⁰ erhitzt, und ein rascher Strom Kohlensäure zwei Stunden lang darüber geleitet. Es hinterblieb eine dunkel gefärbte, dicke, fadenziehende Masse, deren Geruch das Vorhandensein einer chlorhaltigen Verbindung anzeigte. Mit Wasser behandelt, emulsirte sämmtliche Substanz zwei Tage lang, wonach ein Theil derselben sich wieder abschied. Auf freie Schwefelsäure geprüft zeigten sich einmal Spuren, bei einem anderen Versuch merkliche Mengen.

Der Rest des vermeintlichen Chlorids wurde zur Trennung von Chlorkalium mit wasserfreiem Aether ausgezogen; nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein ziemlich dünnflüssiger Rückstand, der, qualitativ geprüft, starke Reaction auf Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigte, auf letztere auch dann noch, als zuvor mit Wasser geschüttelt war, um die letzten Spuren von Phosphoroxychlorid zu entfernen.

Im Falle sich irgend erhebliche Mengen von Chlorphenylschwefelsäurechlorid gebildet hatten, musste dieses bei der Behandlung mit Wasser unter Salzsäureentwickelung sich umsetzen in Chlorphenylschwefelsäure und als solche nachweisbar sein, da diese, wie oben ersichtlich, grosse Beständigkeit besitzt.

Zu dem Behufe wurde ein Theil der zähflüssigen Substanz anhaltend mit Wasser gekocht, wobei sich der Geruch nach Phenylsäure entwickelte; ungefähr ein Viertel der angewandten Quantität war nicht in Lösung zu bringen. Vom Ungelösten abfiltrirt, ward das Filtrat zur Fortschaffung der Salzsäure auf dem Wasserbade eingeengt, dann bis zur Neutralisation mit kohlensaurem Kali

versetzt und zur Trockne verdampft. Aus der fein gepulverten Masse liess sich mit absolutem Alkohol eine grauweisse amorphe Substanz ausziehen, die, auch in wenig Wasser gelöst, nicht zur Krystallisation zu bringen war und bei dem Verdampfen zur Trockne Harzconsistenz und einen den Chlorphenylsäuren sehr ähnlichen Geruch zeigte.

Versuche, die gewünschte Reaction mit Phosphoroxychlorid herbeizuführen, ergaben dieselben unbestimmten Producte. Ebenso erwies sich der Versuch erfolglos, anstatt des Kalisalzes die möglichst getrocknete freie Säure direct mit einem Ueberschusse von Fünffach-Chlorphosphor zu behandeln.

Das starke Bestreben der nascirenden Phosphorsäure, sich mit Phenyloxyd zu verbinden, scheint die Zersetzung eines grossen Theils der Phenyloxydschwefelsäure zur Folge zu haben.

Bei der Darstellung von Chlorphenyl bleibt in der Retorte eine verhältnissmässig grosse Menge Rückstand. Er besteht der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Phenyloxyd, gemengt mit phosphorsäurereicheren Verbindungen, wahrscheinlich Di- und Monophenyloxydphosphorsäure. Versucht man, wenn alles Chlorphenyl überdestillirt ist, den Retorteninhalt gleichfalls zu verflüchtigen, so werden zwischen 300° bis 400° reichliche Mengen von Phenyloxydhydrat frei, und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo auch bei dem stärksten Feuer eines guten Gasofens vom braunschwarzen Rückstande nichts mehr abdestillirt. Der Phosphorsäurephenyläther lässt sich daher unzersetzt nicht destilliren.

Die Reindarstellung desselben gelingt leicht auf folgendem Wege.

Nach Entfernung des Chlorphenyls durch Erhitzen bis auf 250° wird der noch lauwarme Rückstand in einem Cylinder so lange mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis kein Natronsalz mehr entsteht, nachher einige Male mit Wasser behandelt und dann mit Aether ausgezogen. Bei dem Verdunsten des Aethers krystallisirt das phosphorsaure Phenyloxyd als zusammenhängende, aus kleinen durchsichtigen Nadeln bestehende Masse aus. Durch mehrmaliges Pressen zwischen Fliesspapier und Hinstellen über Schwefelsäure erhält man die Krystallmasse völlig weiss und trocken. Eine Phosphorsäurebestimmung überzeugte mich von der Reinheit des erhaltenen Products:

0,8389 Grm. Substanz nach Carius' Methode mit Salpetersäure oxydirt, gaben 0,2863 2 $MgO . P_2O_5$.

Die Formel $(C_6H_5O)_3PO$ verlangt: 21,78 Proc. P_2O_5,
gefunden: 21,80 „ „

Das phosphorsaure Phenyloxyd ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; es löst sich gleichfalls in heisser englischer Schwefelsäure klar auf und krystallisirt beim Erkalten in langen seideglänzenden Nadeln heraus.

Pulverisirt stellt es eine schneeweisse zusammenbackende Masse dar, die auf dem Wasserbade schmilzt und völlig geruchlos ist.

Sein Verhalten gegen starke Basen ist analog dem des phosphorsauren Aethyloxyds, mit dem Unterschiede, dass nur ein Phenyl heraustritt und dadurch das Salz der Diphenyloxydphosphorsäure gebildet wird nach Gleichung:

$$(C_6H_5O)_3PO + K_2O = \left\{\begin{matrix}(C_6H_5O)_2\\ KO\end{matrix}\right\}PO + C_6H_5OK.$$

Bei nachherigem Zusatz von Salzsäure ist der Geruch nach Phenyloxydhydrat deutlich wahrnehmbar und ein Theil der in Wasser wenig löslichen Diphenyloxydphosphorsäure setzt sich als braunes Oel zu Boden.

Um durch die Analyse die oben angedeutete Zersetzung zu constatiren, wurde durch Kochen mit weingeistiger Barytlösung das Barytsalz dargestellt. Das Salz krystallisirt jedoch undeutlich und wiederholt davon ausgeführte Barytbestimmungen ergaben stets 1 Proc. zu viel. Das Silbersalz, durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Digeriren der freien Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt in seideglänzenden verschlungenen Nadeln und zeigt am Licht Beständigkeit. Eine Silberbestimmung führte zu dem erwarteten Resultate:

0,4745 Grm. des Salzes gaben 0,1879 AgCl.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_5O)_2\\ AgO\end{matrix}\right\}PO$ verlangt 30,0 Proc. Ag.
gefunden 29,8 Proc. Ag.

Die Diphenyloxydphosphorsäure ist in Alkohol und Aether sehr löslich.

Wenn phosphors. Phenyloxyd nach der Formel: $(C_6H_5O_2)_3PO$ zusammengesetzt, d. h. ein neutrales Derivat der Phosphorsäure wäre, welche drei Atome Oxyphenyl an Stelle von drei Atomen Sauerstoff enthielte, so hätte man erwarten können, dass Brom nach der Gleichung:

$$(C_6H_5O)_3PO + 6Br = (C_6H_5O.Br)_3 + POBr_3$$

einwirken würde. Der Versuch hat jedoch ein anderes Resultat gegeben.

10 Grm. phosphorsaures Phenyloxyd mit 15 Grm. Brom in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Oelbade einige Stunden lang auf 180° erhitzt, waren bei dem Herausnehmen noch wenig braun gefärbt. Bei dem Oeffnen entwich eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure und in der Röhre hinterblieb eine zähe Flüssigkeit, welche bis zur Entfärbung mit alkalischem Wasser gewaschen bald zu einer weisslichen Masse erstarrte. Das Waschwasser enthielt keine Phosphorsäure. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde die Substanz in rein weissen perlmutterglänzenden Schüppchen erhalten, die durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Trocknen im Vacuum alle anhängende Feuchtigkeit verloren.

0,6156 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,874 CO_2 und 0,161 H_2O.

Die Formel $\left(C_6 \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br \end{Bmatrix} O\right)_3 PO$.

	verlangt	gefunden
C	38,36 Proc.	38,66 Proc.
H	2,13 „	2,71 „

Die Reaction ist also nach Gleichung:

$$(C_6 H_5 O)_3 PO + 6 Br = \left(C_6 \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br \end{Bmatrix} O\right)_3 PO + 3 HBr$$

verlaufen.

Die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen sind im Allgemeinen wenig geeignet, der Annahme Vorschub zu leisten, dass die Phenylsäure als Oxyphenylwasserstoff zu betrachten sei. Sie unterstützen dagegen die Vorstellung, dass sie wie die Alkohole ein wirkliches Oxydhydrat ist, wennschon die Phenylschwefelsäure in mehreren Punkten von den Aetherschwefelsäuren abweicht.

XIV.

Einfache Darstellung der Chlorsalylsäure.

Von Demselben.

(Annalen der Chemie und Pharm. Bd. **143**, S. 194; 1867.)

Das salicylsaure Methyloxyd (Gaultheriaöl) setzt sich, mit Fünffach-Chlorphosphor auf geeignete Weise behandelt, der Hauptsache nach um in: Chlorsalylsäurechlorid, Chlormethyl und Salzsäure, wie folgende Gleichung verdeutlicht:

$$(C_6H_5O)\,[CO]\,OCH_3 + 2\,PCl_5 = C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}[CO]Cl$$
$$+ CH_3Cl + HCl + 2\,POCl_3.$$

Die Ausbeute ist sehr reichlich, wenn in nachstehender Weise verfahren wird.

Das Gaultheriaöl wird in einem mit kaltem Wasser gut abgekühlten geräumigen Kolben nach und nach mit zwei Aequivalent gepulvertem Fünffach-Chlorphosphor versetzt.

Die Reaction ist im Anfang heftig, mässigt sich aber bald und geht beim nachherigen Erhitzen des Wasserbades während mehrerer Stunden ruhig weiter. Wenn die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat, wird der Kolben mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparats verbunden, und erhitzt. Bei einen Tag lang fortgesetztem Kochen verschwindet der intact gebliebene Fünffach-Chlorphosphor sichtlich und zuletzt hört die Entwickelung von Salzsäure fast ganz auf. Wird hierauf der verflüssigte Kolbeninhalt der Destillation unterworfen, so steigt nach Uebergang des Phosphoroxychlorids die Temperatur rasch auf 230 bis 260°. Unter 240° besteht das Destillat zur Hälfte aus Chlorsalylsäurechlorid und zur anderen Hälfte aus Salicylsäurechlorid, dessen Bildung zu vermeiden eben so wenig gelingt wie bei der Behandlung des salicylsauren Natrons mit Chlorphosphor. Gegen 300° verflüchtigen sich geringe Antheile von Chlorsalyltrichlorid.

Das über 220° Uebergegangene wird nach und nach in grosse Mengen kochendes Wasser gegossen. Unter bedeutend starker Salzsäureentbindung löst sich Alles bis auf Chlorsalyltrichlorid, welche Substanz als schweres braunes Oel am Gefässboden sich ansammelt.

Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem weissen Krystallbrei mit einem compacten braunen Kuchen am Boden, welcher ein Gemisch von Chlorsalylsäure mit dem erwähnten Oele ist. Aus der geschmolzenen Masse können durch mehrmaliges Aufkochen mit Wasser beträchtliche Mengen von Chlorsalylsäure ausgezogen werden.

Um letztere von beigemischter Salicylsäure rein zu erhalten, ist Scheidung durch Krystallisation sehr langwierig, weil die Löslichkeit beider Säuren in Wasser wenig differirt.

Chlorsalylsäure braucht 881 Theile und Salicylsäure 1087 Theile Wasser von 0° zur Lösung.

Die Scheidung gelingt nach Beilstein (Ann. Chem. Pharm., **132**, 311) besser mittelst der Kalksalze. Basischsalicylsaurer Kalk ist in Wasser schwer, chlorsalylsaurer Kalk leicht löslich.

Der Aethyläther der Chlorsalylsäure lässt sich nach der gewöhnlichen Aetherificirungsmethode, mit Salzsäure, leicht rein darstellen. Er ist ein öliges, stark lichtbrechendes, in hohem Grade angenehm riechendes Liquidum, welches constant bei 243° siedet.

XV.

Ueber Oxyäthylendisulfonsäure und eine neue Bildung der Isäthionsäure.

Von Dr. Theodor Meves.

(Annalen der Chemie und Pharm. Bd. **143**, S. 196; 1867.)

Angeregt durch die von Dr. Weinhold über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Phenyloxydschwefelsäure angestellten, S. 46 beschriebenen Versuche prüfte ich, wie im gleichen Falle die gewöhnliche Aetherschwefelsäure sich verhält. Ich mischte zu diesem Zwecke entwässerten reinen ätherschwefelsauren Baryt mit dem gleichen Gewicht, also überschüssiger, wasserfreier Schwefelsäure. Das Gemisch erhitzt sich bedeutend und schwärzt sich unter theilweiser Zerstörung und unter Ausgabe von schwefliger

Säure. Als die erste heftige Reaction vorüber war, erhitzte ich noch so lange im Wasserbade, bis die überschüssige wasserfreie Schwefelsäure verjagt war und die Masse nicht mehr nach schwefliger Säure roch.

Nach dem Erkalten wurde die zähe schwarze Masse in Wasser eingetragen und die stark saure Flüssigkeit mehrere Stunden gekocht, um etwa unzersetzt gebliebenes ätherschwefelsaures Salz zu zerstören. Die dunkelbraune Lösung wurde hierauf mit viel Wasser verdünnt und mit gepulvertem Witherit neutralisirt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Salzlösung gab nach dem Verdampfen, zuletzt im Wasserbade, zur völligen Trockne eine in Alkohol ganz unlösliche Salzmasse. Da dieses Salz, wie ich bald fand, ausser Baryt noch Kalk enthielt, so fällte ich die alkalischen Erden durch reines doppelt-kohlensaures Kali aus. Aus der nach Abdampfen der filtrirten Lösung erhaltenen Salzmasse zog heisser Alkohol ein in kleinen glänzenden, dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättchen krystallisirendes Salz aus, welches ich, bei 100° getrocknet, analysirte.

0,418 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei 0,227 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

0,403 Grm. mit Aetzkalk geglüht u. s. w. gaben 0,569 schwefelsauren Baryt.

0,297 Grm. gaben beim Glühen 0,1577 schwefelsaures Kali.

Die durch obige Analysen festgestellte procentische Zusammensetzung stimmt ganz mit der des ätherschwefelsauren Kalis überein.

	Berechnet		Gefunden
K	39	23,8	23,8
C_2	24	14,6	14,7
H_5	5	3,1	3,3
S	32	19,5	19,3
O_4	64	39,0	—
	164	100,0	

Seine Eigenschaften und sein Verhalten sind jedoch von denen des ätherschwefelsauren Kalis sehr verschieden. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und verkohlt bei ziemlich hoher Temperatur unter Verbreitung des Geruchs nach schwefliger Säure. Es giebt dabei keine Aetherflamme und hinterlässt nicht wie das ätherschwefelsaure Salz schwefelsaures Kali. Auch giebt es beim Erhitzen mit essigsaurem Kali keinen Essigäther.

Die nahe liegende Vermuthung, dass dasselbe isäthionsaures Kali sein möchte, fand ich bei genauer vergleichender Prüfung durchaus bestätigt.

Obige Darstellungsweise der Isäthionsäure scheint mir einfacher und ergiebiger zu sein, als das gewöhnliche ziemlich umständliche Verfahren.

Ich versuchte nun, die Isäthionsäure durch weiter fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure in die zugehörende zweibasische Oxyäthylenschwefelsäure zu verwandeln:

$$\underbrace{(C_2H_5O)[SO_2]OH}_{\text{Isäthionsäure}} + SO_3 = \underbrace{(C_2H_4O)\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2\,H_2.}_{\text{Oxyäthylendisulfonsäure}}$$

Da die Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure kein günstiges Resultat gab, so übergoss ich trockenes isäthionsaures Kali mit einem grossen Ueberschuss, etwa der dreifachen Menge stark rauchender Schwefelsäure. Das Salz wurde unter beträchtlicher Wärmeentwickelung von der Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung hernach noch zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei sich die Masse nur unbedeutend bräunte.

Dieselbe wurde nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, mit gepulvertem Witherit neutralisirt, und die filtrirte eingedampfte Salzlösung mit kohlensaurem Kali zersetzt. Das Filtrat setzte nach dem Eindampfen ein in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz ab, welches bei 100⁰ getrocknet und analysirt folgende Resultate gab.

0,494 Grm. gaben 0,156 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

0,268 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,541 schwefelsauren Baryt.

0,200 Grm. lieferten 0,329 Kaliumplatinchlorid.

Diese Zahlen passen ziemlich gut auf die Zusammensetzung des oxyäthylendisulfonsauren Kalis:

$$(C_2H_4O)\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2\,K_2.$$

	Berechnet		Gefunden
K_2	78	27,6	26,5
C_2	24	8,5	8,6
H_4	4	1,4	1,7
S_2	64	22,7	22,5
O_7	112	39,8	—
	282	100,0	

Dieses oxyäthylendisulfonsaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Es zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus; man kann es bis auf 300⁰ erhitzen, ohne dass es verändert wird. Erst über 300⁰ schwärzt es sich und verkohlt mit Zurücklassung von schwefelsaurem Kali.

Die freie Oxyäthylendisulfonsäure habe ich durch Zersetzen einer genau abgewogenen Menge des in Wasser gelösten Kalisalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und Ausziehen des fast zur Trockne gebrachten Gemisches mit absolutem Alkohol in alkoholischer Lösung erhalten. Nach dem Verdunsten der mit Wasser vermischten alkoholischen Lösung hinterbleibt die Säure als dickflüssiges stark saures Liquidum. Es gelang mir nicht, sie zum Krystallisiren zu bringen.

Oxyäthylendisulfonsaurer Baryt: $(C_2H_4O)\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}O_2Ba_2$ (bei 100⁰) ist durch Neutralisiren der freien Säure mit Aetzbaryt erhalten; krystallisirt dem Kalisalz ähnlich in sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Die Analyse des bei 100⁰ getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

0,431 Grm. gaben 0,114 Kohlensäure und 0,049 Wasser.

0,469 Grm. mit Schwefelsäure versetzt gaben 0,312 schwefelsauren Baryt.

Aus obiger Formel berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	Berechnet		Gefunden
Ba_2	137	40,2	40,0
C_2	24	7,0	7,2
H_4	4	1,2	1,3
S_2	64	18,9	—
O_7	112	32,7	—
	341	100,0	

Das Silbersalz, durch Neutralisiren der freien Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Silber dargestellt, zersetzt und schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Lichtabschluss.

Jene Oxyäthylendisulfonsäure ist mit der leicht zersetzbaren, Aethionsäure genannten Säure nicht identisch, sondern bloss isomer. Ich beabsichtige, noch ihr Verhalten gegen Chlorphosphor und die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die voraussichtlich resultirenden beiden Chlorverbindungen:

$$(C_2H_4O)\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}Cl_2 \text{ und } C_2\begin{Bmatrix}H_3\\Cl\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}SO_2\\SO_2\end{bmatrix}Cl_2$$

zu prüfen, wie überhaupt diese Säure nach mehreren Richtungen hin weiter zu untersuchen.

XVI.

Untersuchung einiger Salze der Cyanessigsäure.

Von Demselben.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 148, S. 201; 1867.)

Ueber die Verbindungen der Cyanessigsäure mit Metalloxyden liegen bis jetzt nur kurze Mittheilungen vor; ich unternahm es deshalb, mehrere derselben darzustellen und zu untersuchen.

Zur Darstellung der Cyanessigsäure diente folgende Methode: 250 Grm. Monochloressigäther wurden mit einer Lösung von 300 Grm. Cyankalium in 1200 Grm. Wasser in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühler im Oelbade so lange erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden war; sodann der etwa noch unzersetzt gebliebene Aether abdestillirt.

Man erhält so eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche am Zweckmässigsten genau neutralisirt, im Wasserbade etwa bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft und sodann von dem ausgeschiedenen schwarzen Niederschlage abfiltrirt wird. Das Filtrat dampft man wiederum auf die Hälfte ein, lässt erkalten, fügt verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu, und extrahirt so oft mit Aether, als dieser noch etwas aufnimmt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Abdestilliren des Aethers die rohe Cyanessigsäure als dunkelbraune Flüssigkeit. Behufs Darstellung der reinen Säure löst man das rohe Product in Wasser, versetzt mit kohlensaurem Bleioxyd, um etwa gebildete Malonsäure zu entfernen, filtrirt, fällt durch Schwefelwasserstoff das Blei, dampft dann zuerst im Wasserbade und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure ab. Man erhält so krystallisirte, nur noch weingelb gefärbte reine Cyanessigsäure.

Dieselbe bildet mit den Metalloxyden, mit Ausnahme des Silberoxyds und Quecksilberoxyds, in Wasser sehr leicht lösliche Salze.

Diese wurden entweder direct durch Sättigen der Säure mit den Oxyden der kohlensauren Salze, oder indirect durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Cyanessigsäurelösung mit den neutralen Salzlösungen erhalten.

Cyanessigsaures Kali wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali dargestellt; es ist sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft, und konnte deshalb nicht krystallisirt erhalten werden.

Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Salz genommen:

0,578 Grm. gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, 0,620 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

0,481 Grm. des Salzes gaben 0,0533 Stickstoff.

0,363 Grm. lieferten 0,250 schwefelsaures Kali.

Die Formel $C\left\{\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}[CO]O\,Ka$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	29,26	29,3
H	1,7	2,3
N	11,38	11,08
$KO^1/_2$	38,2	37,2

Cyanessigsaurer Baryt wurde durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der Säure gewonnen. Dieses Salz ist gleichfalls nicht gut krystallisirt zu erhalten.

Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet:

0,677 Grm. gaben 0,588 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

0,415 Grm. gaben 0,262 kohlensauren Baryt.

0,518 Grm. gaben 0,0396 Stickstoff.

Die Formel $C\left\{\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}[CO]O\,Ba$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	23,6	23,63
H	1,3	1,61
N	9,18	7,65
$BaO^1/_2$	50,0	49,0

Der zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt rührt vermuthlich von einer Zersetzung des Salzes beim Trocknen her.

Cyanessigsaures Zinkoxyd. — Das Salz wurde erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd in der Säure; es krystallisirt erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in undeutlichen Krystallen.

0,18 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,053 Zinkoxyd = 29,4 Proc.

0,2145 Grm. gaben 0,023012 Stickstoff.

0,488 Grm. gaben 0,48 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

Die Formel $C\left\{\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}[CO]\,O\,Zn_{1/2}$

	verlangt	gefunden
C	26,76	26,82
H	2,9	3,1
N	10,4	10,2
ZnO	30,1	29,4

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 100° 12,8 Proc. Krystallwasser; es enthält also 1 Mol. desselben und bekommt die Formel:

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}[CO]\,O\,Zn_{1/2} + aq.$$

Cyanessigsaures Kupferoxyd wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferoxyd in der Säure erhalten; es ist das am wenigsten leicht lösliche Salz, und krystallisirt in kleinen grünen Nadeln. Das Salz verlor beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht.

0,359 Grm. desselben gaben 0,409 CO_2 und 0,0755 H_2O.

0,456 Grm. desselben gaben 0,0528 N.

0,272 Grm. desselben gaben 0,089 CuO.

Die Formel $C\left\{\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}[CO]\,O\,Cu_{1/2}$

	verlangt	gefunden
C	31,1	31,0
H	1,74	2,1
N	12,2	11,6
Cu	27,4	26,5

Cyanessigsaures Silberoxyd wurde durch Fällen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer durch Ammoniak neutralisirten Lösung von Cyanessigsäure als schwe-

felgelber Niederschlag erhalten; schon beim geringsten Erwärmen zersetzt es sich.

0,137 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,092 Kohlensäure.

0,252 Grm. gaben 0,0168 N.

0,279 Grm. gaben 0,1515 Ag.

Die Formel $C\begin{Bmatrix}H_2\\CN\end{Bmatrix}[CO]\,O\,Ag$

	verlangt:	gefunden:
C	18,75	18,3
N	7,29	6,8
Ag	56,2	55,4

Cyanessigsaures Quecksilberoxyd (basisches Salz) wurde wie das Silbersalz aus neutraler salpetersaurer Quecksilberoxydlösung erhalten; es stellt ein weisses Pulver dar, an dem unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zu erkennen ist.

0,26 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,085 Kohlensäure.

0,295 Grm. gaben 0,225 Ag.

0,480 Grm. gaben 0,02154 N.

Obige Zahlen führen zu der Formel: $C\begin{Bmatrix}H_2\\CN\end{Bmatrix}[CO]OHg_{1/2} + HgO$.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	9,0	9,0
H_2	2	0,5	—
N	14	3,5	4,4
$Hg_{3/2}$	300	75,0	76,3
O_3	48	12,0	—
	400	100,0	

Cyanessigsaures Bleioxyd wurde erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd in der Säure. Es schiesst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in spiessigen Krystallen an:

0,474 Grm. gaben 0,3325 Kohlensäure und 0,069 Wasser.

0,231 Grm. lieferten 0,017774 N

0,383 Grm. lieferten 0,2005 Pb.

Die Formel $C\begin{Bmatrix}H_2\\CN\end{Bmatrix}[CO]O\,Pb_{1/2} + {}^1/_2 H_2O$

	verlangt	gefunden
C	18,3	19,1
H	1,5	1,6
N	7,1	7,7
Pb	52,7	52,35

0,487 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bis 100° erhitzt 3,7 Proc. Wasser; es enthält mithin $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

XVII.

Ueber Phtalschwefelsäure.

Von O. Loew.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 143, S. 257; 1867.)

Die einzige bis jetzt bekannte dreibasische Säure, welche durch unmittelbare Vereinigung einer Dicarbonsäure mit Schwefelsäure entsteht, ist die von Fehling entdeckte Bernsteinschwefelsäure. Im Besitz einer grösseren Menge Phtalsäure versuchte ich eine jener Bernsteinsäure analog zusammengesetzte Phtalschwefelsäure darzustellen:

Bernsteinschwefelsäure: $(C_2H_3)''' \begin{bmatrix} CO \\ CO \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3H_3,$

Phtalschwefelsäure: $(C_6H_3)''' \begin{bmatrix} CO \\ CO \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3H_3,$

und habe dieselbe auf folgende Weise gewonnen.

Auf Phtalsäure wird überschüssige wasserfreie Schwefelsäure destillirt, das Gemisch in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 100° bis 105° erhitzt, die Röhre hernach zertrümmert, und der Inhalt feuchter Luft ausgesetzt. Wird das später in Wasser gelöste Säuregemisch in der Kälte mit kohlensaurem

Blei neutralisirt, so bleiben schwefelsaures und phtalsaures Blei ungelöst und phtalschwefelsaures Bleioxyd geht in Lösung. Diese Lösung wird in gelinder Wärme concentrirt, dann durch Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die nicht zu verdünnte Lösung mit Alkohol versetzt. Das hierdurch ausgefällte weisse amorphe Barytsalz lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

0,426 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,268 schwefelsauren Baryt.

0,378 Grm. mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,354 Kohlensäure und 0,061 Wasser.

0,158 Grm. mit Soda und Salpeter geschmolzen gaben 0,080 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
Ba_2	35,96	36,99
C_6	25,19	25,50
H_4	1,05	1,78
S	8,40	7,00
O_7	29,40	—
	100,00	

Jenes Salz ist daher, wennschon (aus gleich anzugebendem Grunde) die gefundene mit der berechneten procentischen Zusammensetzung nicht sehr genau übereinstimmt, als einfach-saurer phtalschwefelsaurer Baryt anzusprechen:

$$(C_6H_3)''' \left[\begin{array}{l} CO \\ CO \\ SO_2 \end{array}\right] \left.\begin{array}{l} OBa \\ OBa \\ OH \end{array}\right\}$$

Die wässerigen Lösungen der Phtalschwefelsäure und ihrer Salze erfahren beim Kochen partielle Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelsäure und wahrscheinlich gleichzeitiger Reproduction von Phtalsäure. Die Lösung des Bleisalzes erleidet diese Umwandlung beim Verdampfen schon in gelinder Wärme. Daher kommt es, dass bei obigen Analysen der Gehalt an Barium und Kohlenstoff zu hoch, und der Schwefelgehalt zu niedrig ausgefallen ist.

Ich habe mich bemüht, krystallisirbare andere Salze der Phtalschwefelsäure darzustellen, aber ohne Erfolg; ich habe immer nur syrupartige Salzmassen erhalten. — Die Säure selbst gesteht beim Concentriren der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zu einem krystallinischen Magma. Die ganze Ausbeute bei obiger Darstellung beträgt nicht mehr als etwa ein Zehntel der verwandten Phtalsäure.

XVIII.

Ueber Phenylendiäthylaceton und Aethylendiäthylaceton.

Von Dr. G. Wischin.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 143, S. 259; 1867.)

Die beiden zu beschreibenden Verbindungen, welche ihrer Bildungsweise nach als gemischte Acetone der Phtalsäure und Bernsteinsäure aufzufassen sind, wurden nach der Methode erhalten, welche Freund und Kalle angewandt haben, um Acetone einbasischer Säuren darzustellen, nämlich durch Einwirkung der Zinkverbindung eines Alkoholradicals auf das entsprechende Säurechlorid.

Phenylendiäthylaceton: $\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}$, entsteht beim Zusammenbringen von Zinkäthyl mit Phtalsäurechlorid nach folgender Zersetzungsgleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\Cl_2\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix} + (C_2H_5)_2Zn = ZnCl_2 + \begin{matrix}C_6H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}.$$

Zur Darstellung des Phtalsäurechlorids, welches ich nirgends beschrieben finde, bediente ich mich folgender Methode: In einer geräumigen Retorte wird fein gepulverte, bei 100° getrocknete Phtalsäure (1 Mol.) mit Fünffach-Chlorphosphor (2 Mol.) auf das Innigste gemengt. Nach einigen Minuten beginnt eine ziemlich lebhafte Reaction. Da hierbei durch Einwirkung des gebildeten Phtalsäurechlorids auf noch unzersetzte Phtalsäure immer sehr beträchtliche Quantitäten von Phtalsäureanhydrid gebildet werden, während ein grosser Theil des angewandten Phosphorchlorids unzersetzt bleibt, so ist es unbedingt erforderlich, durch fünf- bis sechsstündiges Kochen des Retorteninhalts mit aufsteigendem Kühlrohr den grössten Theil des entstandenen Anhydrids in Phtalsäurechlorid zu verwandeln. Lässt man die Flüssigkeit längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so krystallisiren abermals nicht unbedeutende Quantitäten vom Anhydrid aus, die man durch längeres Erhitzen mit der nöthigen Menge Phosphorchlorid gleichfalls noch in Phtalsäurechlorid überführt. Man unterwirft nun die ganze Flüssigkeit der Destillation und erhält hierbei das Phtalsäure-

chlorid in reichlicher Menge, als eine stark lichtbrechende, bei 0° erstarrende, bei 268° constant und unzersetzt siedende Flüssigkeit. Es zerlegt sich mit Wasser nur langsam und kann sogar längere Zeit mit kohlensaurer Natronlösung erhitzt werden, ehe es zersetzt wird.

Eine Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

0,2895 Grm. lieferten 0,4039 AgCl, entsprechend 34,5 Proc. Cl. Die Formel verlangt 34,9 Proc. Cl.

Etwa 10 Grm. des reinen Chlorids wurden mit ungefähr dem zehnfachen Volumen an reinem, zwischen 82 bis 86° siedendem Benzol verdünnt und zu dieser Lösung ganz allmälig, unter fortwährendem Umschütteln, Zinkäthyl tropfenweise zugefügt. Jeder Tropfen bewirkt eine sehr lebhafte Reaction, und es ist daher bisweilen, im Falle nämlich die Flüssigkeit zu warm wird, geboten, den Kolben durch kaltes Wasser abzukühlen. Wird die Verdünnung grösser, als ich oben angegeben, genommen, und gleich anfangs sehr stark abgekühlt, so kann man die ganze, zur Zersetzung ausreichende Menge des Zinkäthyls zusetzen, ohne dass eine Einwirkung bemerklich ist; ja man muss in diesem Falle den Kolben in heisses Wasser setzen, um die Reaction einzuleiten. Die letztere erfolgt dann aber stets mit solcher Heftigkeit, dass sie sich nicht mehr mässigen lässt; und man erhält dabei durch tiefer eingreifende Zersetzung noch andere Producte, welche die sonst so ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit jenes Acetons vollständig verhindern. Um daher bei der Darstellung dieses Körpers sicher zu gehen, ist es gerathen, die Reaction bei einer Temperatur von 15 bis 20° einzuleiten, bei welcher Temperatur jeder Tropfen des Zinkäthyls sofort zersetzt wird.

Das ausgeschiedene Chlorzink setzt sich ganz fest am Boden des Gefässes, den grössten Theil des gebildeten Acetons mechanisch einhüllend, ab, während das abgegossene Benzol verhältnissmässig nur wenig von dem entstandenen Producte aufgelöst enthält, welches durch Verdunsten des Benzols leicht gewonnen werden kann. Den Kolbeninhalt versetzt man mit etwas Wasser und giesst die Chlorzinklösung von dem gebildeten Aceton, welches sich zunächst als schweres, etwas braun gefärbtes Oel absetzt, ab. Man kocht, um die Substanz von den anhaftenden Spuren von Benzol vollständig zu befreien, mit etwas Wasser, löst darauf in Aether, schüttelt die Lösung zur Entfernung der in Folge eines kleinen Ueberschusses an Phtalsäurechlorid regenerirten Phtalsäure zuerst mit etwas ganz verdünnter Natronlösung, dann mit Wasser, endlich mit wenig Thierkohle, und überlässt die ätherische Lösung in einem Kolben sich selbst. Man erhält nach diesem Verfahren prächtige,

grosse, farblose Krystalle, die einen sehr angenehmen Fruchtgeruch besitzen und bei 52° schmelzen. Der Körper ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Vergebens versuchte ich eine für die Acetone der einbasischen Säuren charakteristische Verbindung mit sauren schwefligsauren Alkalien darzustellen.

Wie bereits bemerkt, genügen sehr kleine Mengen von Verunreinigungen, um die Krystallisation dieses Körpers zu verhindern, wie folgende Verbrennung der unkrystallisirten syrupdicken Flüssigkeit zeigt:

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	75,8	76,3
H_{14}	14	7,4	7,7
O_2	32	16,8	—
	190	100,0	

Eine Verbrennung der aus Aether umkrystallisirten Substanz ergab folgende Resultate:

0,3228 Grm. lieferten 0,8978 CO_2 und 0,2248 H_2O.

Berechnet für die Formel $\begin{matrix} C_6H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}$			Gefunden
C_{12}	144	75,8	75,8
H_{14}	14	7,4	7,7
O_2	32	16,8	—
	190	100,0	

Aethylendiäthylaceton: $\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}$, entsteht aus Bernsteinsäurechlorid und Zinkäthyl nach folgender Zersetzungsgleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} + (C_2H_5)_2Zn = ZnCl_2 + \begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}$$

bei Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Darstellung des Phenylendiäthylacetons angeführt sind. Doch muss ich im Allgemeinen bemerken, dass sich dieser Körper, da er weder krystallisirt, noch unzersetzt siedet, verhältnissmässig viel schwieriger darstellen lässt, als das Phenylendiäthylaceton, und nur bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschrift erhält man ein reines Product, wie folgende Analyse ausweist:

0,3532 Grm. lieferten 0,9710 CO_2 und 0,3061 H_2O.

Berechnet für die Formel $\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}$			Gefunden
C_8	96	67,6	67,3
H_{14}	14	9,8	9,7
O_2	32	22,6	—
	142	100,0	

Das Aethylendiäthylaceton bildet eine schwach gelblich gefärbte, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, löst sich leicht in Aether und Alkohol. Er verbindet sich ebenfalls nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

XIX.

Ueber Schwefligsäurecyanid und andere Zersetzungsproducte des Schwefligsäurechlorids.

Von Dr. Fr. Gauhe.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 143, S. 263; 1867.)

Das Schwefligsäurechlorid lässt sich leicht in hinreichender Menge durch Einleiten von schwefliger Säure in Fünffach-Chlorphosphor gewinnen, wenn man, wie Carius vorschlägt, mindestens zwei Pfund des Phosphorsuperchlorids verwendet. Die Hauptschwierigkeit der Methode besteht in der Trennung des entstandenen Schwefligsäurechlorids vom Phosphoroxychlorid und kann man zu dem Zweck die Flüssigkeiten nicht oft genug fractioniren. Aus diesem Grund erhielt ich nie mehr als 200 Grm. reines Schwefligsäurechlorid aus zwei Pfund Fünffach-Chlorphosphor, während die theoretische Menge der Ausbeute ungefähr 600 Grm. beträgt. Das so erhaltene Chlorid siedete constant zwischen 78 und 79° und enthielt nur Spuren von Phosphorchlorid.

Ich habe sein Verhalten gegen einige chemische Agentien untersucht und erlaube mir die Resultate in Folgendem mitzutheilen.

I. Schwefligsäurechlorid und Cyansilber.

Schwefligsäurechlorid und Cyansilber wirken schon in der Kälte auf einander, und zwar ist die Reaction bei Anwendung von nur 10 Grm. Schwefligsäurechlorid so heftig, dass man durch Abkühlen der Zersetzung des entstandenen Products vorbeugen muss. Nach Beendigung der Reaction zeigt sich der Hals des Kochfläschchens mit weissen glänzenden Kryställchen bedeckt. Absoluter Aether zieht aus dem Rückstand eine leicht lösliche Substanz aus, die beim Verdunsten des Aethers, zuletzt über Schwefelsäure, schöne, weisse, oft zolllange Krystallnadeln hinterlässt. Nach vollständigem Trocknen über Schwefelsäure wurden diese Krystalle analysirt.

0,1065 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,0930 Kohlensäure.

0,1210 Grm. Substanz lieferten mit Kalk und Sauerstoff verbrannt 0,2825 schwefelsauren Baryt.

0,1585 Grm. Substanz lieferten mit Natronkalk verbrannt 0,3150 Platin aus Ammoniumplatinchlorid.

	Berechnet		Gefunden
S	32	32	32,1
C_2	24	24	23,8
N_2	28	28	28,2
O	16	16	—
	100	100	

Die erhaltene Substanz war somit Schwefligsäurecyanid $\left(SO\begin{cases}CN\\CN\end{cases}\right)$, und die Zersetzung nach der Gleichung:

$$SOCl_2 + 2\,AgCN = SO\begin{cases}CN\\CN\end{cases} + 2\,AgCl$$

erfolgt.

Das Schwefligsäurecyanid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln, deren specif. Gew. bei 18° annähernd 1,44 beträgt. Der Geruch der Verbindung reizt zu Thränen und erzeugt ein scharfes Kratzen im Schlunde. Sie zersetzt sich schon beim längeren Stehen an der Luft leicht, schmilzt etwa bei 70° und sublimirt in glänzenden weissen Krystallblättchen. Ist

die Verbindung nicht ganz rein oder schon theilweise zersetzt, so sublimirt sie in gelben Oeltropfen.

Bei der Darstellung ist namentlich darauf zu achten, dass das verwandte Schwefligsäurechlorid rein und frei von Phosphoroxychlorid sei. Bei einem Gehalt an Phosphoroxychlorid wird die Verbindung schmierig, krystallisirt schwer und zersetzt sich sehr schnell.

Die Hoffnung, beim Kochen des Cyanids mit Säuren oder Alkalien eine der Malonsäure analog constituirte Verbindung von der Formel $SO\begin{Bmatrix}COOH\\COOH\end{Bmatrix}$ zu erhalten, verwirklichte sich nicht. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren entstand Blausäure und schweflige Säure. Beim Kochen mit Alkalien erhielt ich schwefligsaures Kali und Cyankalium. Die Verbindung verhält sich also hierin den Cyaniden der einbasischen Säuren analog.

Wie auf Cyansilber wirkt Schwefligsäurechlorid auch auf Jod- und Bromsilber ein. Die Zersetzung scheint indessen etwas complicirter zu sein, da hierbei auch Jod und Brom frei werden.

II. Schwefligsäurechlorid und Zinkäthyl.

Schwefligsäurechlorid und Zinkäthyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter sehr lebhafter Reaction auf einander ein. Es wurden deshalb vermittelst eines Kohlensäurestroms, der durch ein mit Schwefligsäurechlorid gefülltes und erwärmtes Kochfläschchen strich, die Dämpfe des Schwefligsäurechlorids auf eine Zinkäthylschicht geleitet. Nach Beendigung der Reaction, die ruhig und fast ohne Erwärmung erfolgte, wurde die zähe Masse mit Wasser versetzt und die gleichzeitig mit einer beträchtlichen Menge von Zinkoxyd sich abscheidenden Oeltropfen mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Sie scheiden sich als Oelschicht auf dem Destillat ab. Das Oel wurde abgehoben, getrocknet und rectificirt; es ging fast vollständig bei 91°, dem Siedepunkt des Schwefeläthyls, über. Die Analyse bestätigte die Identität der Substanz mit Schwefeläthyl, denn:

0,3040 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3127 Wasser und 0,5940 Kohlensäure.

0,2155 Grm. Substanz lieferten mit Kalk und Sauerstoff verbrannt 0,5570 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet		Gefunden
S	32	35,6	35,5
C_4	48	53,3	53,3
H_{10}	10	11,1	11,4
	90	100,0	100,2

Die Zersetzung war demnach nicht wie erwartet nach der Formel:

$$SOCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = SO\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + ZnCl_2,$$

sondern etwa nach der Gleichung:

$$2(SOCl_2) + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2S\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 2ZnCl_2 + Zn\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

erfolgt.

Versuche, bei denen das Zinkäthyl mit Aether oder Benzol verdünnt wurde, führten zu demselben Resultat.

III. Schwefligsäurechlorid und Benzol.

Schwefligsäurechlorid und Benzol wurden in der Hoffnung zusammengebracht, das Clorid der Phenylschwefligsäure zu erhalten nach der Formel:

$$SOCl_2 + C_6H_6 = C_6H_5(SO)Cl + HCl.$$

Eine Reaction trat indess erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur über 200° ein. Das Schwefligsäurechlorid wurde dabei vollkommen zerstört. Beim Oeffnen des Rohrs entwich eine sehr grosse Menge Salzsäure und das Rohr enthielt eine geringe Menge eines übel riechenden Oels, Chlorphenyl, viel freien Schwefel, und etwas Benzoësäure oder eine derselben sehr ähnliche Säure.

XX.

Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure.

Von Dr. E. Drechsel.

(Zeitschrift für Chemie, Bd. **11**, S. 120; 1868.)

Es ist schon vielfach versucht worden, die Kohlensäure in Oxalsäure umzuwandeln[1]), allein immer ohne Erfolg; auf Wunsch des Herrn Prof. Kolbe stellte ich eine neue Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand an, und es ist mir gelungen, durch ein einfaches Verfahren die Kohlensäure direct zu Oxalsäure zu reduciren. Man bringt zu diesem Zwecke in ein Kölbchen von etwa 200 Cc. Capacität 10 bis 15 Grm. von der Rinde befreites Natrium in groben Stücken, sowie eine angemessene Quantität ganz reinen trocknen Quarzsandes, leitet nun einen raschen Strom trockner Kohlensäure ein, und erhitzt auf einem Sandbade. Sobald das Natrium geschmolzen ist, mengt man es mittelst eines krummen Glasstabes mit dem Sande, so dass ein silberglänzender halbflüssiger Brei entsteht; bei einer Temperatur, die etwa beim Siedepunkte des Quecksilbers liegt, läuft das Natrium purpurroth an, und man muss von diesem Zeitpunkte an fleissig umrühren, bis der Inhalt des Kölbchens in eine pulverige dunkle Masse umgewandelt ist, die nur noch an wenigen Stellen Metallglanz zeigt. Man muss sich sehr hüten, gegen Ende der Operation zu stark zu erhitzen, da sonst die Masse leicht Feuer fängt und völlig verbrennt. Die erkaltete Masse breitet man auf flachen Tellern aus, damit sich das noch vorhandene metallische Natrium langsam oxydirt, zieht sie dann mit Wasser aus, säuert mit Essigsäure an, filtrirt und fällt mit Chlorcalcium. Das erhaltene Kalksalz ist gewöhnlich noch etwas bräunlich gefärbt; man löst deshalb nochmals in Salzsäure, filtrirt, erhitzt nach dem Verdünnen

---

[1]) Seit ich mit Dr. R. Schmitt die Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure beobachtete (Ann. Chem. Pharm., **119**, 251; 1861), sind in meinem Laboratorium zahlreiche Versuche angestellt, um auch Oxalsäure aus der Kohlensäure zu erzeugen. Die meisten derselben bezweckten eine Reduction der letzteren durch nascirenden Wasserstoff, alle ohne Erfolg. Endlich ist es meinem Assistenten, Dr. Drechsel, gelungen, das Problem auf einfachste Weise zu lösen. H. Kolbe.

zum Sieden und fällt mit Ammoniak aus. Ich erhielt auf diese Weise aus 60 Grm. Natrium etwas über 6 Grm. oxalsauren Kalk.

Das so gewonnene analysirte Salz ist ein schneeweisses Pulver, welches unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint und sich genau wie gewöhnlicher oxalsaurer Kalk verhält. Das aus dem Kalksalz erhaltene Ammoniaksalz krystallisirt in schönen Nadeln, das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in höherer Temperatur verpufft, und endlich die freie Säure krystallisirt ebenfalls in denselben Formen wie die auf gewöhnlichem Wege erhaltene Oxalsäure.

Noch möchte ich erwähnen, dass man anstatt des Natriums auch eine Legirung von Kalium und Natrium, oder Kaliumamalgam anwenden kann; letzteres wird zum Sieden erhitzt, und ein rascher Strom trockner Kohlensäure hindurchgeleitet; dieses letztere Verfahren scheint mir die reichste Ausbeute zu gewähren.

Die besprochene Bildung der Oxalsäure aus Alkalimetall und Kohlensäure ist analog der Bildung der Essigsäure aus Methylnatrium und Kohlensäure, nur verläuft in unserem Falle die Reaction wahrscheinlich in zwei Phasen:

$$\text{I.} \quad Na_2 + CO_2 = \underbrace{Na(CO)ONa}_{\text{Natriumameisens. Natron}}$$

$$\text{II.} \quad Na(CO)ONa + CO_2 = \underbrace{\begin{pmatrix} CO \\ CO \end{pmatrix} \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}}_{\text{Oxalsaures Natron}}$$

Ich beabsichtige diese Versuche fortzusetzen, in der Hoffnung noch complicirtere Säuren direct aus Kohlensäure zu erhalten.

XXI.

Ueber Oxysulfobenzid und einige Derivate desselben.

Von Dr. L. Glutz.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. **147**, S. 52; 1868.)

Die verschiedenartigen Verbindungen des Phenols mit Basen und Säuren haben dasselbe bald als ein Oxydhydrat, bald als einen Oxykohlenwasserstoff auffassen lassen. In meiner Abhandlung über Phenylsäure (Ann. Chem. Pharm., **143**, 181) habe ich mehr der

ersteren Ansicht beigepflichtet. Seitdem gelang es mir, eine Umsetzung des Phenols mit Schwefelsäure zu bewirken, welche der letzteren Auffassungsweise entschieden das Wort redet. Die Bildung und die Eigenschaften des Oxysulfobenzids, welches sich nachstehend beschrieben findet, lassen darüber keinen Zweifel.

Reines krystallisirtes Phenol wird mit englischer Schwefelsäure im Verhältniss von 2 zu 3 Gewichtstheilen (1 Aeq. Phenol auf 1,5 Aeq. Schwefelsäure) gut gemischt und im Oelbade 3 bis 4 Stunden lang auf 160^0 erhitzt. Die verflüssigte Masse färbt sich wenig dunkel, gesteht beim Erkalten zu einem schwer beweglichen Syrup und riecht schwach nach schwefliger Säure und unzersetztem Phenol. Der Kolbeninhalt, langsam in viel kaltes Wasser eingetragen, setzt allmählich schwach röthlich gefärbte, compacte, sternförmig vereinigte Krystalle ab, die im Zeitraum eines halben Tages in ansehnlicher Menge an Gefässboden und Wand sich ansammeln. Dieselben sind von der Mutterlauge leicht durch Decantation zu trennen und auf ein Filter gebracht durch Waschen mit kaltem Wasser und zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein zu erhalten. Spuren eines färbenden Stoffes ertheilen den Krystallen einen Stich ins Röthliche; doch lässt sich derselbe durch Auflösen in Ammoniak oder Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure grösstentheils entfernen. Die ausgeschiedene Substanz, Oxysulfobenzid, ertheilt der Lösung ganz im Anfang ein milchiges weisses Aussehen und krystallisirt daraus nach sehr kurzer Zeit in langen, glänzenden, federfahnenähnlich gruppirten Nadeln.

Das beschriebene Verfahren giebt eine Ausbeute von 10 bis 12 Proc. des angewandten Phenols. Es gelingt nicht, nach Analogie der Bildungsweise von Sulfobenzid aus Schwefelsäureanhydrid und Benzol, den Körper durch Behandlung des Phenols mit wasserfreier Schwefelsäure darzustellen. Ein derartiger Versuch lieferte einen dicken zähen Syrup, der sich vollständig in Wasser löste und der Hauptsache nach aus Oxyphenylschwefelsäure und Oxyphenylendisulfonsäure bestand.

Die auf die angegebene Weise gereinigte Substanz gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0,3427 Grm. der Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,7232 CO_2 = 0,1972 C und 0,1327 H_2O = 0,0147 H.

II. 0,3491 Grm. Substanz, wie bei I. verbrannt, gaben 0,740 CO_2, entsprechend 0,2018 C und 0,1327 H_2O = 0,0147 H.

III. 0,4478 Grm. Substanz mit Aetzkalk im Sauerstoffstrom geglüht, mit ClH gelöst und durch Ba Cl gefällt gaben 0,4224 Ba_2OSO_3 = 0,058 S.

Die Formel: $\left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\} [SO_2]$

		verlangt	gefunden I.	II.	III.
C	144	57,60	57,55	57,80	—
H	10	4,00	4,30	4,21	—
S	32	12,80	—	—	12,90
O	64	—	—	—	—
	250				

Das Oxysulfobenzid ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, dagegen in kochendem Wasser sowie in Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in Benzol. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten und kreuzweise an einander gelagerten starken Nadeln, aus Alkohol und Aether ähnlich, aber dichter und unregelmässiger.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und zersetzt sich nachher unter Abscheidung von viel schwer verbrennlicher Kohle und schwachem Geruch nach schwefliger Säure. Es verträgt sehr hohe Temperatur und sublimirt, aber schwierig.

Alkalien und deren kohlensaure Salze lösen Oxysulfobenzid mit grosser Leichtigkeit, letztere in der Hitze unter Kohlensäureausscheidung. Säuren fällen es in der oben beschriebenen Form wieder aus. Das Oxysulfobenzid besitzt demnach schwach saure Eigenschaften. Seine Verbindungen mit Basen zeigen theilweise eine constante Zusammensetzung. Die Darstellung des Ammoniak- und Natronsalzes gelang mir ohne besondere Schwierigkeit, die Schwermetallverbindungen dagegen habe ich von keiner bestimmten Zusammensetzung bekommen können.

Oxysulfobenzid-Ammon, $\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\}O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\} [SO_2]$. — Zu seiner Darstellung wurde Oxysulfobenzid in concentrirtem Ammoniak gelöst und das Ganze der freiwilligen Verdunstung überlassen. Im Laufe eines Tages hatten sich büschelförmig gruppirte Nadeln in grosser Menge am Gefässboden angesammelt. Dieselben wurden zwischen Fliesspapier von der anhängenden Feuchtigkeit befreit und analysirt:

I. 0,6467 Grm. des Salzes mit Kupferoxyd, vorgelegtem chromsaurem Blei und metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 1,264 CO_2 = 0,345 C und 0,293 H_2O = 0,0325 H.

Die obige Formel verlangt			gefunden
C	144	53,90	53,35
H	13	4,63	5,02

Das Salz enthält demnach nur ein Atom Ammonium und auch dieses nur sehr lose gebunden, denn eine kleine Temperaturerhöhung reicht hin, ihm alles Ammoniak zu entziehen; selbst längeres Stehen über Schwefelsäure veranlasst theilweise Ausscheidung desselben.

Die Art und Weise, wie das Salz zur Analyse vorbereitet werden musste, erklärt den etwas zu niedrig gefundenen Kohlenstoff- und den zu hoch ausgefallenen Wasserstoffgehalt genügend.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Auch der Versuch, durch Einschmelzen von Oxysulfobenzid mit concentrirtester Ammoniaklösung in eine Glasröhre und Erhitzen auf 100° das neutrale Salz $\left[\begin{matrix} C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O \\ C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right\} [SO_2] \right]$ darzustellen, lieferte die Verbindung mit nur einem Aequivalent Ammonium.

Oxysulfobenzid-Natrium, $\left.\begin{matrix} C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Na \end{matrix}\right\} O \\ C_6 H_5 O \end{matrix}\right\} [SO_2] + H_2O$. — Es wurde erhalten durch Sättigen einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron mit Oxysulfobenzid, bis keine Kohlensäure mehr entwich und unaufgelöstes Oxysulfobenzid beim Erkalten sich wieder ausschied. Um es von letzterem vollständig zu befreien, wurde die kalte wässerige Lösung mehrmals mit Aether geschüttelt. Das Natronsalz bleibt in der wässerigen Lösung zurück. Nach genügendem Einengen auf dem Wasserbade krystallisirt das Salz im Exsiccator bald in kurzen wohl ausgebildeten Prismen. Dieselben bei 100° getrocknet und der Verbrennung unterworfen gaben folgende Zahlen:

I. 0,2728 Grm. des Salzes mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,500 CO_2 = 0,1365 C und 0,1056 H_2O = 0,0117 H.

II. 0,3018 Grm. des Salzes im Platintiegel mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht gaben 0,076 Na_2OSO_3, entsprechend 0,0246 Na.

III. 0,6018 Grm. des Salzes auf 130° erhitzt verloren an Gewicht 0,0355 H_2O.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Na \end{matrix}\right\} O \\ C_6 H_5 O \end{matrix}\right\} [SO_2] + H_2O$

		verlangt	gefunden		
			I.	II.	III.
C	144	49,66	50,00	—	—
H	11	3,80	4,20	—	—
Na	23	7,93	—	8,15	—
H_2O	18	6,20	—	—	5,90

Wie das Ammoniumsalz enthält auch dieses nur 1 Aeq. Basis, zeigt aber viel grössere Beständigkeit, da es sich ohne Zersetzung weit über 100° erhitzen lässt. Wasser nimmt es rascher auf, als die Ammonverbindung. Siedender Alkohol löst es ebenfalls leicht.

Die Auflösungen beider Salze reagiren stark alkalisch und geben, mit Metalllösungen versetzt, weisse voluminöse Niederschläge der resultirenden Metallsalze. Wiederholte Metallbestimmungen von Silber- und Bleisalz haben mich überzeugt, dass ihnen eine constante Zusammensetzung nicht zukommt. Concentration und Temperatur scheinen grossen Einfluss auf die in den schwer löslichen Niederschlag eintretende Menge Basis auszuüben.

Einmal fand ich den Procentgehalt des Silbersalzes an Silber = 39,93, ein zweites mal = 35,83. Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Ag\end{matrix}\right\}O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\}[SO_2]$ verlangt 30,25 Proc. Ag, und die Formel mit 2 At. Silber $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)_2 [SO_2]$ erfordert 46,55 Proc. Ag. Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte. Das Gleiche wiederholt sich beim Bleisalze. Der Bleigehalt der Verbindung mit 1 Aeq. beträgt 29,36 Proc. Pb, der mit 2 Aeq. 45,5 Proc. Pb. Die Analyse ergab 33,5 Proc. Pb. Die gefundenen Werthe deuten darauf hin, dass das zweite Wasserstoffatom im Oxysulfobenzid theilweise durch Metall vertreten worden ist.

Die Zusammensetzung der analysirten Salze könnte der Vermuthung Raum geben, dass überhaupt nur ein vertretbares Wasserstoffatom darin existirt, den beiden Hydroxylgruppen somit eine ungleiche Stellung zukäme. Die essigsaure Verbindung und noch mehr das nitrirte Oxysulfobenzid und seine Salze, welche ich nachstehend beschreibe, liefern indess den klaren Beweis, dass beide Hydroxyle gleiche Functionen haben.

Essigsaures Oxysulfobenzid. — Wird Oxysulfobenzid mit einem Ueberschuss von Essigsäurechlorid in eine Röhre eingeschmolzen und zwei Stunden lang auf 130° erhitzt, so tritt unter Salzsäurebildung das Essigsäureradical in die Verbindung ein, nach folgender Gleichung:

$$\left[C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HO\end{matrix}\right.\right]_2[SO_2] + 2[C_2H_3O, Cl] = 2HCl + \left[C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right]_2[SO_2].$$

Der Gehalt der Röhre war beim Herausnehmen vollständig verflüssigt und wenig bräunlich gefärbt. Beim Oeffnen entwich eine grosse Menge Salzsäure. Zur Zerstörung des beigemengten Essigsäurechlorids wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen; das entstandene Product setzte sich sogleich als weisse flockige Masse ab. Dasselbe, mehrmals mit Wasser, zuletzt mit kalter verdünnter Natronlauge geschüttelt und in wenig kochendem Alkohol aufgelöst, krystallisirte beim Erkalten rasch in spiessförmigen schönen Nadeln aus. Die Krystalle wurden nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisirt, im Luftbade bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,3463 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,7317 CO_2, entsprechend 0,1995 C und 0,1405 H_2O, entsprechend 0,0156 H.

Die Formel $\left[C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right]_2[SO_2]$

		verlangt	gefunden
C	192	57,50	57,60
H	14	4,20	4,50

Der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff der Verbindung mit nur einem Acetoxyl differirt zu wenig von den obigen Zahlen, um entscheidend zu sein. Die Formel des Monoacetoxyloxysulfobenzids, $\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\\C_6H_5O\end{matrix}\right\}[SO_2]$, verlangt 57,53 Proc. C und 4,10 Proc. H. Ihre Eigenschaften aber sprechen für die erstere Formel. Die Verbindung ist neutral; sie ist in heissem Wasser sehr wenig löslich und in kalter Natronlauge ganz unlöslich; kochende Natronlauge dagegen löst sie allmählich auf, unter Spaltung in ihre Bildner, in Oxysulfobenzid und Essigsäure; wird die klar gewordene Lösung nachher mit Säure übersättigt, so scheidet sich regenerirtes Oxysulfobenzid in seiner charakteristischen Krystallform aus und die Essigsäure ist durch den Geruch deutlich wahrzunehmen.

Nitrooxysulfobenzid, $\left[C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}O\right]_2[SO_2]$. — Salpetersäure von jeder Concentration wirkt in der Hitze nitrirend auf Oxysulfobenzid ein. Die Bildung des Nitroproductes von der angegebenen Zusammensetzung ist auf folgende Art bewerkstelligt.

Oxysulfobenzid wird in viel Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 specif. Gew. eingetragen und auf dem Wasserbade gelinde erhitzt. Wenn

der Kolbeninhalt 70 bis 80⁰ warm geworden ist, wird die Lösung klar und braun von Farbe. Im Zeitraum von einigen Minuten erfolgt die Nitrirung nun rasch, rothe Dämpfe entwickeln sich in grosser Menge und die ganze Masse gesteht zu einem dicken Brei von gelblichen Krystallschüppchen. Es wird nun noch eine halbe Stunde fort digerirt und nachher stark mit Wasser verdünnt, die Krystallmasse auf ein Filter gebracht und gründlich mit heissem Wasser gewaschen. Pikrinsäure und verwandte Spaltungsproducte, die sich in kleiner Menge dabei gebildet haben, werden so entfernt. Das schwer lösliche Nitroxysulfobenzid bleibt rein zurück. Dasselbe wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und im Luftbade über 100⁰ getrocknet. Seine Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,3272 Grm. der Substanz gaben mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegtem Cu im Sauerstoffstrom verbrannt 0,510 CO_2 = 0,139 C und 0,079 H_2O, entsprechend 0,0087 H.

II. 0,486 Grm. Substanz mit Aetzkalk im Sauerstoffstrom oxydirt, in ClH gelöst und BaCl gefällt gaben 0,3428 Ba_2OSO_3; entsprechend 0,0461 S.

Die Formel $[C_6H_3, NO_2, HO]_2 [SO_2]$

		verlangt	gefunden	
			I.	II.
C	144	42,36	42,40	—
H	8	2,36	2,65	—
S	32	9,40	—	9,50

Das Nitrooxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt eine weisse, ins Gelbe spielende Farbe und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen rhombischen Tafeln. Alkalien und deren kohlensaure Salze nehmen es mit Leichtigkeit auf und bilden damit tief gelbroth gefärbte Lösungen, welche, wie Pikrinsäure, stark färben. Die Kohlensäure wird davon energischer ausgetrieben als von Oxysulfobenzid. Ueberhaupt zeigen ihre Salze zur Genüge, dass dem Oxysulfobenzid durch den Eintritt von 2 (NO_2) ein schärfer ausgeprägter saurer Charakter beigesellt worden ist. Die Alkalisalze sind ohne Ausnahme leicht löslich in Wasser, ebenso die Erdalkalisalze. Die Schwermetallsalze sind mehr oder weniger schwer löslich in Wasser und krystallinisch. Der Umstand, dass alle Salze 2 Aeq. Metall enthalten, zeigt deutlich, wie der Eintritt von Untersalpetersäure in den Atomcomplex den sauren Charakter verschärft hat.

Nitrooxysulfobenzid-Baryum, $\left[C_6 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_2 \\ Ba \end{matrix}\right\} O\right]_2 [SO_2]$. — Zu seiner Darstellung wurde in die heisse wässerige Lösung von

Barythydrat Nitroxysulfobenzid eingetragen und nachher in der kochenden Lösung der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt und über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade concentrirt. Das Barytsalz schied sich in krystallinischen Krusten aus. Dieselben wurden auf dem Wasserbade und völlig im Luftbade bei 110⁰ getrocknet und der Analyse unterworfen.

I. 0,4845 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,5333 CO_2 = 0,1455 C und 0,072 H_2O = 0,008 H.

II. 0,1327 Grm. des Salzes im Platintiegel mit SO_3 und NO_5 wiederholt behandelt und geglüht gaben 0,0647 Ba_2OSO_3 = 0,038 Ba.

Die Formel $\left[C_6\begin{Bmatrix}H_3\\NO_2\\Ba\end{Bmatrix}O\right]_2[SO_2]$

		verlangt		gefunden
C	144	30,31		30,02
H	6	1,26		1,65
Ba	137	28,84	(II.)	28,68

Wasser löst dasselbe nicht so leicht auf wie die entsprechenden Alkaliverbindungen; in Alkohol ist es ganz unlöslich. Seine Farbe ist stark gelbroth.

Nitrooxysulfobenzid-Natrium, $\left[C_6\begin{Bmatrix}H_3\\NO_2\\Na\end{Bmatrix}O\right]_2[SO_2]$. — Es wurde auf analoge Weise dargestellt, wie die Natriumverbindung des Oxysulfobenzids. Dem Umstande, dass die freie Nitroverbindung in Aether schwer löslich ist, muss es zugeschrieben werden, dass die ausgeführte Natriumbestimmung etwas zu niedrig ausfiel.

I. 0,2485 Grm. der Substanz im Platintiegel mit Schwefelsäure behandelt und geglüht gaben 0,0853 Na_2OSO_3, entsprechend 0,0276 Na.

Obige Formel verlangt 11,9 Proc. Na,
gefunden 11,1 Proc. Na.

Das Salz ist sehr löslich in Wasser. Beim Eintrocknen auf dem Wasserbade bleibt es, ähnlich wie das Barytsalz, in rothgefärbten Krusten zurück.

Seine wässerige Lösung, mit salpetersaurem Silber versetzt, schied grosse Mengen eines orange gefärbten krystallinischen Niederschlages ab. Der zuerst pulverige Niederschlag bekam zuletzt ein deutlich krystallisirtes Aussehen. Das Silbersalz ist am Lichte

beständig und lässt sich ohne Zersetzung auf 90° erhitzen. Eine Silberbestimmung ergab, dem obigen Natriumgehalt entsprechend, etwas weniger Silber als die Rechnung verlangt:

$$\left[C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\ NO_2\\ Ag\end{matrix}\right\}O\right]_2[SO_2] \quad \text{verlangt } 38{,}98 \text{ Proc.,}$$

$$\text{gefunden } 37{,}96 \text{ Proc.}$$

Wird die Lösung des Nitrooxysulfobenzid-Natriums mit schwefelsaurem Zinkoxyd versetzt, so bleibt sie Anfangs klar und scheidet erst nachher das weisse, in kleinen Nadeln krystallisirende Zinksalz aus.

Das Kupfersalz, auf gleiche Weise erhalten, bildet einen grüngelben krystallinischen Niederschlag. — Der Bleiniederschlag, durch Versetzen mit essigsaurem Blei erhalten, ist voluminös und orangefarben.

Essigsäurechlorid wirkt wie auf die ursprüngliche Substanz, in gleicher Weise auf Nitrooxysulfobenzid ein. Das Product ist aber leichter zersetzbar, denn Natronlauge spaltet es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrooxysulfobenzid und Essigsäure.

Wasserstoff im status nascens reducirt die Nitroverbindung mit Leichtigkeit. Ich habe die Einwirkung von Jodphosphor auf dieselbe näher verfolgt.

Jodwasserstoffsaures Amidomonooxysulfobenzid,

$$\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\ H_2N\end{matrix}\right\}\\ C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\ H_2N\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}[SO_2]\,.\,2HJ.$$

— Zu 60 Grm. Jodphosphor wurden in einem geräumigen Kolben nach Lautemann's Verfahren 5 Grm. des Nitrokörpers mit wenig siedendem Wasser auf einmal eingetragen. Die Reaction war im Anfange schwach und erst beim Steigern der Temperatur auf dem Sandbade erfolgte lebhafte Einwirkung und musste der Kolben stark geschüttelt werden, damit kein Ueberschäumen stattfand. Jodwasserstoffsäure entwich in mässigem Strom und der dicke Brei wurde sichtlich dünnflüssiger in dem Maasse, wie die Nitroverbindung verändert und aufgelöst ward. Nach einer halben Stunde war die Einwirkung vorüber, und die schwach braun gefärbte heisse Lösung, vom ausgeschiedenen rothen Phosphor in eine Porcellanschale abgegossen, setzte bald grosse Mengen von nadelförmigen Krystallen ab, die sich im Laufe eines halben Tages noch stark vermehrten. Die Mutterlauge wurde davon abgetropft, die Krystallmasse auf eine Gypsplatte gebracht und über Schwefelsäure gestellt. Die letzten Spuren der phosphor-

säurehaltigen Mutterlauge konnten so entfernt werden. Die Krystalle, vor Lichteinfluss geschützt, waren nach einem Tage weiss und trocken, nur mit wenig beigemengtem Phosphor verunreinigt. Sie wurden in wenig warmem Wasser aufgelöst und über Schwefelsäure gestellt. Die ausgeschiedenen halbzolllangen prismatischen Krystalle, zwischen Fliesspapier abgepresst und im Luftbade bei 70 bis 80° getrocknet, dienten zur Analyse.

I. 0,3102 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,312 CO_2, entsprechend 0,085 C und 0,0855 H_2O, entsprechend 0,0095 H.

II. 0,243 Grm. der Substanz, direct mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,2172 AgJ, entsprechend 0,1174 J.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} \\ C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right\}[SO_2].2HJ$

		verlangt	gefunden I.	gefunden II.
C	144	27,70	27,40	—
H	14	2,70	3,06	—
J	254	48,80	—	48,30.

Die Verbindung wäre demnach jodwasserstoffsaures Amidomonooxysulfobenzid. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, verträgt eine Temperatur von 90 bis 100° ohne Zersetzung, am Lichte jedoch wird allmählich Jod ausgeschieden. Wird zur concentrirten wässerigen Lösung Natronlauge gesetzt, so scheidet sich die freigewordene Basis als weisser Niederschlag aus. Derselbe bräunt sich schnell an der Luft und löst sich in mehr Wasser leicht auf.

Die Zusammensetzung, welche ich gemäss den gefundenen Werthen der Verbindung unterschiebe, lässt nicht wohl begreifen, warum nicht auch das zweite Wasserstoffsuperoxyd der Reduction erlegen ist. Vielleicht liegt der Grund in der unsymmetrischen Lagerung der beiden Untersalpetersäuregruppen im Nitroxysulfobenzid selbst. Ist die Substitution nur in einem Phenyl erfolgt, dann ist das Vorhandensein von noch einem Hydroxyl im Amidoproduct eher verständlich.

Nascirende Jodwasserstoffsäure scheint nur dann das Wasserstoffsuperoxyd im Phenylkörper zu reduciren, wenn leichter reducirbare Atomgruppen neben ihnen gelagert sind, vorzugsweise NO_2.

Ich erinnere hier an die Thatsachen, dass sowohl Phenol wie Salicylsäure und das oben beschriebene Oxysulfobenzid durch Jod-

phosphor nicht verändert werden, dass aber, sobald Untersalpetersäure in die Verbindung eingetreten ist, die Reduction sich auch auf das Hydroxyl erstreckt, wie die Bildung des Pikrammoniumjodids aus Pikrinsäure (Ann. Chem. Pharm., **125**, 1) evident beweist.

Im vorliegenden Fall ist nur ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt worden, und daher der Rückschluss, wie ich glaube, einigermaassen gerechtfertigt, dass die Nitrirung des Oxysulfobenzids in den angegebenen Verhältnissen nur in einem Phenyl erfolgt. Dem Nitro- und dem Amidokörper kämen demnach folgende Formeln zu:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\}O \\ C_6H_5\;O \end{matrix}\right\}[SO_2].$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2N \\ H_2N \end{matrix}\right. \\ C_6H_5\;O \end{matrix}\right\}[SO_2].2HJ.$$

Das Amidomonooxysulfobenzid ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit zur vollständigen Entscheidung dieser Frage nicht geeignet und bleibt diese daher noch eine offene.

Englische Schwefelsäure löst Oxysulfobenzid bei gewöhnlicher Temperatur ohne tiefer greifende Zersetzung auf, beim Erhitzen dagegen tritt eine Spaltung ein, wie dieses Gerike bei dem analog constituirten Sulfobenzid gleichfalls beobachtet hat. Letzteres liefert Phenylschwefelsäure, das Oxysulfobenzid erleidet analoge Zersetzung. Eine Barytbestimmung des dargestellten Barytsalzes ergab 23 Proc. Ba. Oxyphenylschwefelsaurer Baryt verlangt 28 Proc. und das saure Salz der Oxyphenylendisulfonsäure erfordert 21 Proc. Es ist wahrscheinlich, dass der Ueberschuss der Schwefelsäure bei der hohen Temperatur einen Theil der Monosulfonsäure in Disulfonsäure verwandelt hat.

Gegen Reductionsmittel zeigt sich Oxysulfobenzid völlig indifferent. Natriumamalgam in heisser wässeriger Lösung, Zink und Salzsäure, Jodphosphor, phosphorige Säure sind ohne Einwirkung darauf geblieben.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt bei einer Temperatur von 150° unter starker Salzsäureentwickelung darauf ein. Die entstehenden Producte habe ich nicht weiter untersucht.

Die vorliegenden Thatsachen sind hinreichend, um über die Constitution des Oxysulfobenzids und seiner Derivate Klarheit zu gewinnen. Dasselbe ist als ein Oxyaceton der Schwefelsäurereihe

$$\left.\begin{matrix} C_6\begin{Bmatrix} H_4 \\ HO \end{Bmatrix} \\ C_6\begin{Bmatrix} H_4 \\ HO \end{Bmatrix} \end{matrix}\right\} [SO_2],$$ d. h. ein Derivat der zweibasischen Schwefelsäure aufzufassen, deren extraradicaler Sauerstoff durch Oxyphenyl ersetzt ist. Das Hydroxyl in jedem Phenyl giebt der sonst neutralen Verbindung einen ähnlichen sauren Charakter, wie im Phenol der ganzen Gruppe.

Die Bildungsweise des Körpers selbst zeigt deutlich, wie im Phenol neben dem Wasserstoff des Hydroxyls ein zweites Wasserstoffatom leicht ersetzbar ist durch Säureradicale.

Man ersieht, dass es von der Art der Einwirkung und der Natur der betheiligten Substanzen abhängt, ob der Wasserstoff des Hydroxyls oder der zunächst angelagerte im Phenyl weggenommen wird.

Der richtigst formulirte Ausdruck der Phenylsäure ist demzufolge schon von Kolbe und Lautemann[1]) dargelegt worden und zwar in der Formel $\left(C_6\begin{Bmatrix} H_4 \\ HO \end{Bmatrix}\right)H$.

In dem einen Fall der Vertretung entstehen Salze und ätherartige Verbindungen, wie im Natriumphenylat, phosphorsauren und essigsauren Phenyloxyd, im anderen Falle Körper von grösster Beständigkeit, als da sind Oxyphenylschwefelsäure, Salicylsäure, Oxysulfobenzid.

XXII.

Ueber Diamidobenzol.

Von Dr. Fr. Gauhe.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. **147**, S. 66; 1868.)

Seitdem Lautemann (Ann. Chem. Pharm., **125**, 1) gezeigt hat, wie leicht die Trinitrophenylsäure durch Behandlung mit nascirendem Jodwasserstoff sich in die sauerstofffreie Basis, das Pikra-

[1]) Ann. Chem. Pharm., **115**, 180, und: das chemische Laboratorium der Universität Marburg S. 168, von H. Kolbe, 1865, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.

min (Triamidobenzol), umwandelt, liegt die Frage nahe, wie sich unter gleichen Bedingungen die Dinitrophenylsäure verhält. Die Beantwortung dieser Frage war für mich noch von besonderem Interesse dadurch, dass ich vor Kurzem auf Veranlassung von Herrn Prof. Kolbe die Versuche Lautemann's zu wiederholen und den Angaben des Dr. Heintzel gegenüber zu constatiren Gelegenheit hatte, dass jene Lautemann'sche Base wirklich sauerstofffrei ist (s. S. 32) und weil nun weiter zu untersuchen war, ob auch die Dinitrophenylsäure eine sauerfreie Base liefern würde.

Meine Vermuthung, dass sich hierbei eine Verbindung von der Zusammensetzung des Diamidobenzols bilden werde, habe ich bestätigt gefunden.

Die zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwandte Dinitrophenylsäure habe ich nach einem unlängst von Prof. Kolbe aufgefundenen Verfahren dargestellt, welches die Verbindung leicht rein und in reichlicher Menge liefert, nämlich auf folgende Weise.

In einem geräumigen Gefässe werden 50 Grm. krystallisirte Phenylsäure mit 500 Grm. Wasser innig gemischt und das milchweisse Flüssigkeitsgemisch mit 275 Grm. käuflicher Salpetersäure von 1,38 specif. Gewicht unter Umschwenken vermischt. Sofort tritt Bräunung desselben und gelinde Erhitzung ein. Gewöhnlich muss das Ganze von aussen noch etwas erwärmt werden, bis gelindes Aufschäumen beginnt. Von da an setzt sich die Reaction von selbst fort und ist unter lebhafter Gasentwickelung nach zehn Minuten beendigt.

Nach dem Erkalten zeigt sich die inzwischen heller gewordene Flüssigkeit mit braungelben Krystallen erfüllt, welche grösstentheils Dinitrophenylsäure sind. Die durch Filtriren von der Mutterlauge getrennte Dinitrophenylsäure ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigen.

Um mich von der Reinheit derselben zu überzeugen, habe ich den Kohlenstoff und Wasserstoff darin bestimmt.

0,3155 Grm. im Exsiccator getrocknet gaben 0,449 Kohlensäure und 0,0715 Wasser; 39,3 Proc. Kohlenstoff und 2,5 Proc. Wasserstoff entsprechend. — 0,370 gaben 0,529 Kohlensäure und 0,0855 Wasser = 38,9 Proc. Kohlenstoff und 2,1 Proc. Wasserstoff.

Die Dinitrophenylsäure enthält 39,1 Proc. Kohlenstoff und 2,2 Procent Wasserstoff.

Zur Umwandlung in Diamidobenzol wurden 11 Grm. reiner Dinitrophenylsäure mit 100 Grm. Wasser gekocht und die siedende Lösung zugleich mit dem ungelöst gebliebenen geschmolzenen Theil

der Säure auf 120 Grm. Jodphosphor (100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor enthaltend) gegossen.

Nach kurzer Zeit beginnt eine heftige Reaction, die Flüssigkeit kommt in lebhaftes Sieden und färbt sich tief dunkelbraun. Wenn die heftige Reaction vorüber und Jodwasserstoff in beträchtlicher Menge entwichen ist, wird die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoff farblos und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei von weissen Krystallnadeln.

Nach dem Abtropfenlassen wurden dieselben einige Male mit Aetheralkohol gewaschen, dann zwischen Gypsplatten gepresst und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden analysirt.

Jodwasserstoffsaures Diamidobenzol.

0,3355 Grm. Substanz gaben 0,2390 Kohlensäure und 0,0940 Wasser.
0,5980 Grm. Substanz gaben 0,7670 Jodsilber.
0,4245 Grm. Substanz gaben 0,2250 Platin aus Ammoniumplatinchlorid.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2J_2$

		verlangt	gefunden
C_{12}	72	19,8	19,5
H_{10}	10	2,7	3,1
N_2	28	7,7	7,5
J_2	254	69,8	69,5
	364	100,0	99,6

Neutrales schwefelsaures Diamidobenzol:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O,\ SO_3 + 2\,aq.$$

Die Substanz wurde erhalten durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung von jodwasserstoffsaurem Diamidobenzol mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Sie krystallisirt im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure in schönen, prachtvoll ausgebildeten rhombischen Tafeln. Das Salz zersetzt sich beim längeren Verweilen in der Mutterlauge.

0,2387 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° 0,0351 Wasser, entsprechend 2 Mol.

Auf $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O,\ SO_3 + 2\,aq.$

	berechnet	gefunden
$2\,H_2O$	14,9	14,7

1,1670 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren im Luftpumpen-exsiccator über Schwefelsäure 0,0455 Wasser, entsprechend ½ Mol.

Auf ½ Mol. Wasser berechnet	gefunden
3,7	3,9

Die im Exsiccator getrocknete Substanz enthält somit noch $^3/_2$ Mol. Krystallwasser.

0,1710 Grm. dieser Substanz gaben 0,1930 Kohlensäure und 0,0895 Wasser.

0,1615 Grm. gaben ferner 0,1655 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O\ SO_3 + {}^3/_2 aq.$

		verlangt	gefunden
C_6	72	30,9	30,8
H_{13}	13	5,6	5,8
N_2	28	12,0	—
S	32	13,8	14,0
$O^{11}/_2$	88	37,7	—
	233	100,0	

Chlorwasserstoffsaures Diamidobenzol,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2.$$

Diese Verbindung wurde durch Fällen des jodwasserstoffsauren Salzes in concentrirter wässeriger Lösung mit starker Salzsäure erhalten und durch Auswaschen mit starker Salzsäure gereinigt. Sie lässt sich indessen auf diese Weise nicht vollkommen jodfrei erhalten, und die Analyse giebt deshalb stets einen etwas zu geringen Chlorgehalt. Sie krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln.

0,2865 Grm. Substanz, im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4460 Chlorsilber.

Berechnet Chlor	Gefunden Chlor
39,2	38,5

Die Salze des oben besprochenen Diamidobenzols sind im Allgemeinen wenig beständig und zersetzen sich theilweise beim längeren Liegen an der Luft. Mit saurem chromsaurem Kali oder Eisenchlorid zusammengebracht, erzeugen die geringsten Spuren der Substanz tief dunkelroth gefärbte Lösungen. Diese Lösungen zersetzen sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung schmutzig brauner Flocken. Der Versuch, die freie Basis durch Zufügen freien Alkalis aus den wässerigen Lösungen der Salze des Diamidobenzols abzuscheiden, gelingt nicht, da diese Lösungen unter sofortiger Oxy-

dation sich braunroth färben und nach kurzer Zeit schmutzige, dunkelbraun gefärbte Flocken absetzen. Versucht man, die Salze des Diamidobenzols mit Kalihydrat zusammenzuschmelzen, so wird die Substanz ebenfalls unter Schwärzung und starker Ammoniakentwickelung vollkommen zerstört.

Diese charakteristischen Merkmale unterscheiden die obige Verbindung aufs Deutlichste von den beiden bekannten, damit isomeren Phenylendiaminen, die sehr beständig sind, sich leicht im freien Zustand darstellen lassen, einen constanten Schmelz- und Siedepunkt haben und leicht Brom- und Nitrosubstitutionsproducte liefern.

XXIII.

Ueber Nitrooxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure.

Von H. Kolbe und F. Gauhe.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. **147**, S. 71; 1868.)

Est ist uns nach mehreren vergeblichen Versuchen gelungen, Untersalpetersäure und Chlor direct in die Oxyphenylschwefelsäure einzuführen. Zu unseren Versuchen diente das wasserfreie trockene Kalisalz der Oxyphenylschwefelsäure, zu dessen Darstellung wir unmittelbar das Rohproduct verwandten, welches man durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und krystallisirter Phenylsäure auf 100° erhält, und welches nach dem Erkalten eine feste krystallinische Masse bildet.

Zur Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kalis wurde ein Gewichtstheil des trockenen fein gepulverten Kalizalzes mit der gleichen Gewichtsmenge Kalisalpeter innig zusammengerieben und das Gemisch in einer geräumigen Porcellanschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, welche eben so viel englische Schwefelsäure enthält als das Gewicht des Salpeters beträgt, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt. Das Ganze wird gut durchgerührt und in der Schale auf einem Gasofen so lange erhitzt, bis eine Gas-

entwickelung beginnt. Die Schale wird dann vom Feuer genommen und die Reaction beendigt sich in kurzer Zeit von selbst, wobei verhältnissmässig nur wenig rothe Dämpfe von Untersalpetersäure auftreten.

Gleich zu Anfang der Einwirkung scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz aus, deren Menge mehr und mehr zunimmt, so dass zuletzt das Ganze in eine gelbe breiige Masse verwandelt ist. Diese gelben Krystalle sind mononitrooxyphenylschwefelsaures Kali. Da dieses Salz in Wasser viel weniger löslich ist als Salpeter und schwefelsaures Kali, so gelingt es leicht, dasselbe nach Behandlung mit absolutem Alkohol oder Aether, zur Entfernung der beigemengten öligen Nitrophenylsäure, durch wiederholtes Umkrystallisiren rein zu erhalten.

Obwohl bei obiger Darstellung so viel Salpeter und Schwefelsäure angewandt ist, dass die Oxyphenylschwefelsäure in Dinitrooxyphenylschwefelsäure hätte verwandelt werden können, so entsteht doch nur die Mononitrosäure. Bei Anwendung von weniger Salpeter wird die Ausbeute an jenem nitrirten Kalisalze geringer. Obige Verhältnisse sind durch zahlreiche Versuche als die günstigsten ermittelt worden.

Hierbei ist ferner zu beachten, dass die Oxyphenylschwefelsäure, deren Kalisalz zur Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kalis dienen soll, nach der oben gegebenen Vorschrift bereitet sein muss. Wenn man das Gemisch von Phenylsäure und Schwefelsäure nicht längere Zeit auf 100° C. erhitzt, sondern die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete rohe flüssige Oxyphenylschwefelsäure verwendet und durch das Bleisalz in ihr Kalisalz überführt, so erhält man daraus, wie unlängst Herr Armstrong im hiesigen Laboratorium gefunden hat, bei Behandlung mit Salpeter und Schwefelsäure statt des nitrooxyphenylschwefelsauren Kalis eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit, woraus sich nur äusserst wenig nitrooxyphenylschwefelsaures Kali absetzt; ein weiterer Beweis für die Annahme, dass Phenylsäure und Schwefelsäure je nach Umständen zwei isomere verschiedene Sulfosäuren liefern.

Das reine Kalisalz krystallisirt in gelben sternförmig gruppirten Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3465 Grm. desselben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,352 Kohlensäure und 0,059 Wasser.

0,3045 Grm. gaben 0,281 schwefelsauren Baryt.

0,3345 Grm. gaben 0,1145 schwefelsaures Kali

0,7995 Grm. lieferten 34,6 CC. Stickgas von 0° unter 760 Mm. Druck.

Die Formel $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]K$

	verlangt		gefunden
C_6	72	28,0	27,7
H_4	4	1,6	1,9
N	14	5,4	5,4
S	32	12,5	12,7
K	39	15,2	15,2
O_6	96	37,3	—
		100,0	

Nitrooxyphenylschwefelsäure,

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]OH.$$

Die freie Säure wird durch Behandeln des Kalisalzes mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhalten. Sie scheidet sich nach dem Verdampfen des Alkohols, zuletzt im Exsiccator, in farblosen kurzen, wetzsteinförmigen Krystallen ab, die an der Luft unter Wasseranziehung zerfliessen.

Mit Schwefelammonium behandelt verwandelt sie sich in eine weisse, schwer krystallisirbare, beim Abdampfen an der Luft unter theilweiser Zersetzung sich braunroth färbende Substanz, welche wahrscheinlich die Amidosäure $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO \\ NH_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]OH$ ist.

Die Nitrooxyphenylschwefelsäure giebt, wie die analog constituirte Salicylsäure und Milchsäure, zwei Reihen von Salzen, deren eine nach der allgemeinen Formel:

$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ RO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]OR$, die andere nach der Formel

$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]OR$ zusammengesetzt ist. Salze der ersten Reihe krystallisiren aus den neutralen oder alkalischen Lösungen, die der zweiten Reihe aus sauren Flüssigkeiten.

Nitrooxyphenylschwefelsaures Kupferoxyd,

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2] O\, Cu_{1/2}.$$

Dieses Salz wird erhalten durch Erhitzen von gefälltem Kupferoxyd mit überschüssiger Nitrooxyphenylschwefelsäure; es hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als gelbgrüne, schwer und undeutlich krystallisirende Masse.

0,3290 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0540 Grm. im Wasserstoffstrom geglühtes Kupfersulfür.

Nach obiger Formel

	berechnet	gefunden
Cu	12,7	13,1

Nitrooxyphenylschwefelsaures Bleioxyd,

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2] O\, Pb_{1/2}.$$

Man erhält diese Verbindung analog der vorigen durch Kochen von kohlensaurem Bleioxyd mit überschüssiger Nitrooxyphenylschwefelsäure. Sie krystallisirt in kurzen dicken gelben Nadeln. Dieses Salz wird indessen beim Eindampfen leicht basisch, weshalb die Analyse stets einen Ueberschuss an Bleioxyd ergiebt.

0,2530 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0,1350 schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet	Gefunden
Pb	32,2	36,1

Das die doppelte Menge Blei enthaltende Salz verlangt einen Bleigehalt von 49 Proc.

Bariumnitrooxyphenylschwefelsaurer Baryt,

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ BaO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2] O\, Ba.$$

Man erhält diese Verbindung sowohl durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt, als auch durch Neutralisiren der freien Säure mit Aetzbaryt und Fällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure. Es hinterbleibt beim Abdampfen in orangerothen kleinen undeutlichen Krystallen, die ihr Krystallwasser beim Trocknen sehr schwer verlieren.

0,2560 Grm. des bei 170 bis 180⁰ getrockneten Salzes gaben 0,1670 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	38,7	38,4

Die bei 100° getrocknete Verbindung enthält noch 2 Mol. Krystallwasser. Denn:

I. 0,2505 Grm. dieser Substanz gaben 0,1490 schwefelsauren Baryt.

II. 0,2680 Grm. Substanz gaben ferner 0,1700 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ BaO \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]\,OBa + 2\,aq.$

	verlangt	gefunden I.	gefunden II.
Ba	35,1	35,0	35,0

Ammoniumnitrooxyphenylschwefelsaures Ammon,

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NH_4O \\ NO_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]\,ONH_4.$$

Versetzt man eine wässerige Lösung der freien Nitrooxyphenylschwefelsäure mit überschüssigem Ammoniak, so krystallisirt diese Verbindung beim Eindampfen der Lösung in bräunlichgelben Prismen aus. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

0,2800 Grm. der bei 100⁰ getrockneten Verbindung gaben beim Auflösen mit Salzsäure und Abdampfen mit Platinchlorid 0,2130 Platin aus Ammoniumplatinchlorid.

	Berechnet	Gefunden
NH_4	14,2	13,9

Dichloroxyphenylschwefelsäure.

Man erhält das Kalisalz dieser Säure leicht durch ein ähnliches Verfahren, wie vorhin bei der Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kalis vorgeschrieben ist. Zehn Gewichtstheile des trockenen Kalisalzes der auf oben angegebene Weise bereiteten rohen Oxyphenylschwefelsäure werden mit 3 Theilen chlorsauren Kalis innig gemengt, und die Mischung in einer Porcellanschale mit 22 Theilen roher käuflicher Salzsäure unter Umrühren übergossen. Es erfolgt bald eine Reaction, ohne dass man nöthig hat, das Gefäss zu erwärmen, und nach kurzer Zeit hat sich die Flüssigkeit in eine breiartige Krystallmasse verwandelt. Bei Anwendung grösserer Mengen, sowie bei zu lebhafter Reaction muss diese durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser gemässigt werden.

Zur Reindarstellung des Salzes wird die durch Filtriren von der Mutterlauge möglichst befreite Krystallmasse zuerst mit etwas absolutem Alkohol oder Aether gewaschen, um beigemengte Chlorphenylsäuren zu trennen, und hernach aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Aus der ersten Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen und weitere gleiche Behandlung des auskrystallisirten Salzes noch mehr gewinnen.

Dieses dichloroxyphenylschwefelsaure Kali

$C_6\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\\Cl_2\end{matrix}\right\}[SO_2]OK$ krystallisirt in weissen glänzenden Schuppen, ist in heissem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser löslich.

0,2885 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 0,297 Chlorsilber. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des überschüssigen Silbers mit Salzsäure versetzt, filtrirt und mit Chlorbarium gefällt. Hierbei wurden 0,2410 schwefelsaurer Baryt erhalten.

0,3710 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,3485 Kohlensäure und 0,041 Wasser.

0,2385 Grm. Substanz gaben 0,072 schwefelsaures Kali.

0,3195 Grm. gaben 0,099 schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Verlangt		Gefunden	
C_6	72	25,6	25,6	—
H_3	3	1,1	1,2	—
Cl_2	71	25,3	25,5	—
S	32	11,4	11,5	—
K	39	13,9	13,6	13,9
O_4	64	22,7	—	—
	281	100,0		

Die Dichloroxyphenylschwefelsäure,

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\\Cl_2\end{matrix}\right\}[SO_2]OH$$

haben wir aus dem Kalisalze auf dieselbe Weise, wie oben die Nitrooxyphenylschwefelsäure, dargestellt. Sie krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen rhombischen Tafeln oder

Säulen, und zerfliesst an der Luft leicht unter Anziehung von Wasser. Sie giebt gleich der Nitrooxyphenylschwefelsäure zwei Reihen von Salzen, aus sauren Lösungen solche mit einem Aequivalent Metall und aus neutralen Lösungen solche, welche zwei Aequivalent Metall enthalten.

Bariumdichloroxyphenylschwefelsaurer Baryt,

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ BaO \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} [SO_2]OBa + 2 \text{ aq.}$$

Entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung der freien Säure mit Barytwasser. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und die heiss filtrirte Flüssigkeit durch Eindampfen hinreichend concentrirt ist, setzt sich jenes Salz in weissen Krystallkrusten ab.

0,3665 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,207 schwefelsauren Baryt, 33,2 Proc. Barium entsprechend. Obige Formel verlangt 33,1 Proc. Barium.

XXIV.

Untersuchung einiger Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure.

Von Dr. C. Stalmann.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 147, S. 129; 1868.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe habe ich die in der Baldrianwurzel enthaltene natürliche Valeriansäure und die Valeriansäure, welche man durch Oxydation des Amylalkohols darstellt, nebst einigen der beiderseitigen Salze in Bezug auf die Frage untersucht, ob diese beiden Säuren identisch oder isomer seien. Es war nämlich von Technikern und Pharmaceuten behauptet worden, es herrschten zwischen beiden Säuren Verschiedenheiten, die sich vorzugsweise im Chininsalze äussern sollten. Wie aus Nachfolgen-

dem hervorgeht, habe ich dergleichen Unterschiede, mit einer einzigen Ausnahme, welche noch dazu bei den Chininsalzen nicht stattfindet, nicht zu constatiren vermocht.

Die natürliche Säure, welche aus der hiesigen chemischen Fabrik ätherischer Oele der Herren Emil Sachse und Lampe bezogen worden war, habe ich einer mehrfachen Rectification unterworfen und das bei einer 175°, dem Siedepunkte des reinen Hydrats, Uebergehende besonders aufgefangen. Um die völlige Reinheit der Substanz festzustellen, wurde dieses constant siedende Product der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen:

0,3396 Grm. gaben 0,733 Kohlensäure und 0,3025 Wasser = 58,8 Proc. C und 9,89 Proc. H; die Formel $C_5H_{10}O_2$ fordert 58,8 Proc. C. und 9,8 Proc. H.

Die künstliche Säure stellte ich mir aus Amylalkohol mit Chromsäure nach verschiedenen Vorschriften dar, von welchen sich die in Kolbe's Lehrbuch, Bd. 2, S. 867 als die beste bewährte. Das Product, welches ich erhielt, siedete, rectificirt, bei 174,6°. Der Unterschied zwischen den beiderseitigen Siedepunkten ist so unbedeutend, dass man sie wohl als übereinstimmend anzunehmen berechtigt ist.

0,1670 Grm. dieser Säure mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3605 Kohlensäure und 0,1557 Wasser, entsprechend 58,8 Proc. C und 10,3 Proc. H; nach der Formel $C_5H_{10}O_2$ berechnet sich 58,8 Proc. C und 9,8 Proc. H.

Auch im Geruch stimmen beide Säuren völlig mit einander überein.

Mittelst dieser Säuren stellte ich die Baryt-, Strontian-, Zinkoxyd- und Chininsalze dar.

1. Die Barytsalze wurden durch Neutralisation von Barytwasser mittelst der betreffenden Säure gewonnen.

Während das Barytsalz der natürlichen Säure im Vacuum über Schwefelsäure leicht in grossen Blättern krystallisirte, war es unmöglich, das aus der künstlichen Säure dargestellte zur Krystallisation zu bringen; weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung gab Krystalle, die eine wie die andere Lösung ging beim Verdunsten des Lösungsmittels in einen zähflüssigen Syrup über. Mehrfach wiederholte Operationen gaben immer dasselbe Resultat.

Diese Abweichung zwischen den beiden Barytsalzen wurde schon von Dumas (Ann. chim. phys., 73, 135; und Ann. Chem. Pharm., 35, 148) und ferner von Lucian Bonaparte bemerkt (Journ.

für prakt. Chem., 30, 310); letzterer giebt jedoch nicht an, was für eine Säure er bei seinem Versuche verwandt hat.

Dass der valeriansaure Baryt aus natürlicher Säure nach der Formel C_5H_9OOBa + aq. zusammengesetzt ist, und dass die Krystalle 2,5 Proc. vom Krystallwasser an der Luft verlieren, während sie den Rest erst bei erhöhter Temperatur abgeben (Chancel), wurde durch die von mir angestellte Analyse bestätigt.

Von dem an der Luft aufbewahrten Salze verloren 0,7851 Grm. bei anhaltender Erhitzung auf 80° 0,0571 Wasser = 7,2 Proc., dazu die 2,5 Proc., welche das Salz an der Luft verlor = 9,7 Proc.; die Formel $C_5H_9OOBa + H_2O$ verlangt 9,6 Proc.

0,2720 Grm. jenes getrockneten Salzes gaben 0,1885 $Ba_2O . SO_3$, entsprechend 45,5 Proc. Ba_2O; die Formel C_5H_9OOBa fordert 45,1 Proc.

2. Die Strontiansalze, dargestellt durch Auflösen von kohlensaurem Strontian (frisch gefällt) in der betreffenden Säure, wurden beim Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in blätterigen Krystallen erhalten, von denen die der natürlichen Säure besser ausgebildet waren, als die der künstlichen.

Die bei 100° getrockneten Salze wurden analysirt.

a. von dem aus natürlicher Säure dargestellten Salz gaben:

0,141 Grm. 0,0905 Sr_2O, SO_3 = 36,2 Proc. Sr_2O.
0,1825 Grm. 0,1180 Sr_2O, SO_3 = 36,2 Proc. Sr_2O.

b. von dem aus künstlicher Säure dargestellten:

0,1154 Grm. 0,0730 Sr_2O, SO_3 = 35,69 Proc. Sr_2O.

Die Formel C_5H_9OOSr fordert 35,7 Proc.

Die über Schwefelsäure getrockneten Salze erlitten bei längerer Erhitzung auf 100° einen Verlust von 1,3 Proc. resp. 2,5 Proc. Da die Formel $C_5H_9OOSr + \frac{1}{2}H_2O$ 5,8 Proc. Wasser verlangen würde, so entspricht jener Verlust bei weitem nicht $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; über 100° durfte die Erhitzung nicht getrieben werden, weil schon bei dieser Temperatur die Salze eine geringe Zersetzung erlitten.

3. Die Zinksalze, erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd, krystallisiren ebenfalls in einander gleichen Blättern, von denen die aus natürlicher Säure besser ausgebildet erhalten wurden, als die aus künstlicher Säure.

Die über Schwefelsäure getrockneten Salze gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

a. aus natürlicher Säure dargestelltes Zinksalz:

0,2090 Grm. gaben 0,0642 ZnO = 30,6 Proc. ZnO.
0,3424 Grm. gaben 0,1050 ZnO = 30,7 Proc. ZnO.

b. aus künstlicher Säure:

0,2320 Grm. gaben 0,0722 ZnO = 31,1 Proc. ZnO.

0,3060 Grm. gaben 0,0935 ZnO = 30,5 Proc. ZnO.

Die Formel $(C_5 H_9 O)_2 \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Zn$ fordert 30,35 Proc.

Beim Erhitzen schmolzen beide Salze bei circa 80° unter Verlust an Valeriansäure und Ausscheidung von Zinkoxyd.

4. Die Chininsalze. — Pharmaceuten und Techniker hatten, wie schon angeführt, behauptet, dass gerade zwischen diesen Salzen Verschiedenheiten stattfinden. Ich kann in Folge der angestellten Untersuchungen mich dieser Ansicht, soweit sie chemische und krystallographische Unterschiede betrifft, nicht anschliessen.

Beide Salze sind in diesen Beziehungen identisch, eine Ansicht, welche schon Prinz Lucian Bonaparte (Journ. f. prakt. Chemie, **30**, 305) ausgesprochen hat.

Jedoch habe ich eine andere Formel für die Chininsalze berechnet, als jener angiebt (daselbst **30**, 314).

Nicht aus 1 Mol. Säure, 1 Mol. Chinin und 1 Mol. Wasser bestehen die Krystalle des valeriansauren Chinins, sondern aus 1 Mol. Säure, 1 Mol. Chinin und $^1/_2$ Mol. Wasser.

Beide Salze, dargestellt durch Zersetzen des betreffenden valeriansauren Natrons mit schwefelsaurem Chinin, wurden in den von Bonaparte beobachteten Nadeln erhalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben die Salze bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer:

a. das aus natürlicher Säure dargestellte valeriansaure Chinin:

0,3321 Grm. 0,8500 CO_2 und 0,2509 H_2O = 69,8 Proc. C und 8,3 Proc. H.

0,6085 Grm. 1,5624 CO_2 und 0,4572 H_2O = 70,02 Proc. C und 8,3 Proc. H.

b. das aus künstlicher Säure dargestellte valeriansaure Chinin:

0,2647 Grm. 0,6808 CO_2 und 0,2093 H_2O = 70,14 Proc. C und 8,78 Proc. H.

0,2808 Grm. 0,7237 CO_2 und 0,2104 H_2O = 70,28 Proc. C und 8,32 Proc. H.

Die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2$ verlangt 70,2 Proc. C und 7,9 Proc. H, dagegen die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_5H_{10}O_2 . {}^1/_2 H_2O$ 68,9 Proc. C und 8,04 Proc. H.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln macht sich namentlich im Kohlenstoffgehalt bemerklich, weniger im Wasserstoffgehalt. Da jedoch vier Analysen mit dem aus der ersten Formel berechneten Kohlenstoffgehalt viel genauer übereinstimmen, als mit dem aus

letzterer berechneten, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2$ die richtige ist. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes würde aller Wahrscheinlichkeit nach keinen Aufschluss über die richtige Formel gegeben haben, weil der Stickstoffgehalt, nach der einen Formel berechnet, nur um 0,2 Proc. von dem aus der anderen Formel hergeleiteten abweicht.

Bonaparte's Angaben verlieren jedoch noch dadurch an Werth, dass er keinen Beleg für die Richtigkeit seiner Formel anführt, ausser den einen, dass valeriansaures Chinin beim Schmelzen $3^1/_2$ Proc. Wasser = $^1/_2$ Mol. Wasser verlieren soll (Journ. f. prakt. Chemie **30**, 313 u. 314). Nach seiner eigenen Formel berechnet sich jedoch $^1/_2$ Mol. Wasser zu 2,07 Proc. und nicht zu $3^1/_2$ Proc.; ferner ergaben angestellte Versuche, dass bei dieser Erhitzung auf circa 85°, dem Schmelzpunkte des Salzes, das valeriansaure Chinin nicht nur Wasser, sondern auch Valeriansäure verliert, wie sich dadurch beweisen liess, dass die alkoholische Lösung der geschmolzenen Masse durch Wasser gefällt wurde. Bei einem derartigen Versuch verlor valeriansaures Chinin aus natürlicher Säure 6,19 Proc., aus künstlicher Säure 6,3 Proc.

Die Krystallisationsunfähigkeit des aus künstlicher Säure dargestellten valeriansauren Baryts ist der einzige erhebliche Unterschied, welchen ich zwischen den beiderseitigen Salzen aufzufinden vermocht habe; er beweist aber wohl hinlänglich, dass die beiden Säuren nicht identisch, sondern isomer sind. Anderweitig anzustellende Untersuchungen werden die Richtigkeit dieser Ansicht noch mehr herausstellen.

XXV.

Ueber Methintrisulfonsäure, das Anfangsglied einer neuen Säurereihe.

Von Dr. M. Theilkuhl.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. **147**, S. 134; 1868.)

Schon seit längerer Zeit hat Professor Kolbe auf die Aehnlichkeit zwischen den gewöhnlichen organischen Säuren (Carbonsäuren) und den organischen Schwefelsäuren (Sulfonsäuren) hingewiesen. Diese Aehnlichkeit ist desto deutlicher zu Tage getreten, je mehr Sulfonsäuren entdeckt und je genauer sie untersucht sind. Bis jetzt sind nur Mono- und Disulfonsäuren bekannt gewesen, welche den Mono- und Dicarbonsäuren entsprechen. Ausserdem kennt man dreibasische Säuren, worin das zweiwerthige Kohlensäureradical (CO) und das zweiwerthige Schwefelsäureradical (SO_2) sich ergänzend neben einander fungiren, die deshalb den Namen Carbosulfonsäuren verdienen, z. B. die Essigschwefelsäure, Bernsteinschwefelsäure, Phtalschwefelsäure u. a. m.

Von den den Tricarbonsäuren (Aconitsäure, Citronensäure u. s. w.) entsprechenden Trisulfonsäuren, deren Existenz Kolbe schon vor acht Jahren in seinem Lehrbuche der org. Chemie, Bd. **2**, S. 743 bestimmt voraussagte, war merkwürdiger Weise bis jetzt noch keine dargestellt worden. Es ist mir gelungen, diese Lücke auszufüllen, und in der Methintrisulfonsäure gleich das Anfangsglied einer solchen Säurereihe zu entdecken.

Die Erreichung dieses Zieles lag ursprünglich nicht in meiner Absicht; ich ging vielmehr darauf aus, die der Isäthionsäure (Oxyäthylschwefelsäure) entsprechende Oxymethylsulfonsäure auf dieselbe Weise zu gewinnen, wie Meves zur ersteren (durch Behandlung von ätherschwefelsaurem Baryt mit Schwefelsäureanhydrid) gelangte[1]). Aus der Oxymethylsulfonsäure wollte ich dann durch Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor u. s. w., ähnlich wie Kolbe aus der Isäthionsäure das Taurin künstlich darstellte[2]), die diesem homologe und dem Glycocoll analoge Amidomethylsulfonsäure gewinnen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **143**, 196. — [2]) Daselbst, **122**, 33.

Zu dem Zwecke übergoss ich vorsichtig getrockneten methyloxydschwefelsauren Kalk mit einem grossen Ueberschuss (der sechsfachen Menge) einer stark rauchenden Schwefelsäure, welche etwa 10 Proc. Anhydrid enthielt, und erhitzte das Ganze einen Tag lang im Wasserbade, wobei unter Verkohlung der Substanz reichliche Entwickelung von schwefliger Säure stattfand. Den Inhalt des Kolbens goss ich in Wasser, kochte die stark saure Flüssigkeit einige Stunden, um etwa noch unzersetzte Methyloxydschwefelsäure zu zerstören, neutralisirte mit kohlensaurem Bleioxyd, um die überschüssige Schwefelsäure fortzuschaffen, filtrirte, fällte aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff aus, kochte zur Verjagung des letzteren, neutralisirte mit reinem kohlensaurem Kalk, dampfte zur Krystallisation ein und erhielt das Kalksalz in schön ausgebildeten, kurzen, derben Prismen.

Das lufttrockene Salz verlor beim Erhitzen auf 120° 21,8 Proc. an Krystallwasser, und das so getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

1,567 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd 0,149 Wasser und 0,214 Kohlensäure.

2,157 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,2060 Wasser und 0,2735 Kohlensäure.

0,498 Grm. des Salzes lieferten mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,3030 schwefelsauren Kalk.

0,576 Grm. des Salzes gaben beim Glühen mit Aetzkalk 1,2377 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Daten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

C	3,59	3,72	und	3,46
H	1,05			
S	29,51			
Ca	17,90			
O	47,95			
	100,00			

Die procentische Zusammensetzung des erwarteten oxymethylsulfonsauren Kalkes ist aber nach der Formel

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\}[SO_2]\,OCa:$$

C	12	9,16
H_3	3	2,29
S	32	24,43
Ca	20	15,27
O_4	64	48,85
	131	100,00

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass vielleicht die Einwirkung der Schwefelsäure weiter gegangen sei und dass sich Oxymethylendisulfonsäure gebildet habe. Die procentische Zusammensetzung des Kalksalzes dieser Säure nach der Formel $C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right]O_2Ca_2$ ist:

C	12	5,22
H_2	2	0,87
S_2	64	27,82
Ca_2	40	17,39
O_7	112	48,70
	230	100,00

Auch diese Zusammensetzung differirt von der gefundenen sehr bedeutend. Ich kam daher zu der Vermuthung, dass es mir vielleicht gelungen sei, eine Trisulfonsäure zu erhalten. War diese eine Oxysäure, so berechnete sich die Zusammensetzung nach der Formel $C(HO)\left[\begin{matrix}SO_2\\SO_2\\SO_2\end{matrix}\right]O_3Ca_3$ zu

C	12	3,65
H	1	0,30
O_{10}	160	48,63
S_3	96	29,18
Ca_3	60	18,14
	329	100,00

Enthielt dagegen die fragliche Trisulfonsäure kein Hydrooxyl, so war nach der Formel $(CH)'''\left[\begin{matrix}SO_2\\SO_2\\SO_2\end{matrix}\right]O_3Ca_3$ die procentische Zusammensetzung:

C	12	3,83
H	1	0,32
O_9	144	46,01
S_3	96	30,67
Ca_3	60	19,17
	313	100,00

Der Wasserstoffgehalt war also zu hoch und die übrigen Bestandtheile zu niedrig gefunden worden. Ich schloss daraus, dass in dem analysirten Salze noch Krystallwasser enthalten sei, welches

erst bei höherer Temperatur fortgehen möchte. Beim Erhitzen des Salzes bis 180° entwichen in der That 4,2 Proc. H_2O, was auf obige Formel berechnet noch 1 Mol. Wasser ausmacht, während der frühere Verlust von 21,8 Proc. nach dieser Formel 5 Mol. Krystallwasser entspricht. Die danach ausgeführte Umrechnung der procentischen Zusammensetzung nach der Formel

$$(CH)''' \begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3 Ca_3 + \text{aq. ergiebt:}$$

	Berechnet		Gefunden	
C	12	3,62	3,46	3,72
H_3	3	0,91	1,05	1,05
S_3	96	29,00	29,51	—
Ca_3	60	18,13	17,90	—
O_{10}	160	48,34	—	—
	331	100,00		

Es wurde sodann das ganz entwässerte Kalksalz der Analyse unterworfen.

1,2205 Grm. des ganz entwässerten Salzes gaben mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1730 Kohlensäure und 0,0596 Wasser.

0,5813 Grm. derselben Substanz gaben mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,3747 schwefelsauren Kalk.

0,5710 Grm. entwässertes Salz gaben beim Schmelzen mit Salz und Salpeter und Fällen mit Chlorbaryum 1,2735 schwefelsauren Baryt.

Zur Vergleichung dieser Resultate mit der berechneten procentischen Zusammensetzung diene folgende Zusammenstellung:

	Berechnet		Gefunden
	Oxysäure	Oxylfreie Säure	
C	3,65	3,83	3,85
H	0,30	0,32	0,54
S	29,18	30,67	30,63
Ca	18,24	19,17	19,00
O	48,63	46,01	—

Daraus ergiebt sich wohl ohne allen Zweifel, dass die betreffende Säure die Zusammensetzung $(CH)''' \begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3 H_3$ besitzt.

Wie die stufenweise fortschreitende Bildung der Säure vor sich gegangen ist, bedarf noch einer genügenden Erklärung. Sehr wahrscheinlich bildet sich aus der Methyloxydschwefelsäure durch einfache Umlagerung der Atome zunächst Oxymethylsulfonsäure. Dem darin enthaltenen einwerthigen Oxymethyl entzieht die überschüssige Schwefelsäure dann 1 At. Wasserstoff, und das so entstandene zweiwerthige Oxymethylen nimmt noch ein Schwefelsäureradical auf, wodurch also Oxymethylendisulfonsäure gebildet würde. Die Thatsache aber, dass aus dieser auch noch das Hydroxyl abgespalten und durch das Schwefelsäureradical ersetzt wird, dürfte für jetzt noch schwer zu erklären sein. Vielleicht wirkt bei jener Reaction die in grosser Menge auftretende schweflige Säure (da sie sich im status nascens befindet) auf das Hydroxyl ein nach der Gleichung:

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right]O_2H_2 + SO_2 = (CH)'''\left[\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right]O_3H_3.$$

Das einwerthige Radical $(CH_3)'$ heisst Methyl, das zweiwerthige Radical $(CH_2)''$ heisst Methylen, das in obiger Säure enthaltene dreiwerthige Radical $(CH)'''$ schlage ich vor, Methin und die Säure selbst also Methintrisulfonsäure zu nennen. Den mit dem Methin homologen dreiwerthigen Radicalen würden dann die Bezeichnungen Aethin = $(C_2H_3)'''$, Propin = $(C_3H_5)'''$, Butin = $(C_4H_7)'''$ u. s. w. zukommen.

Der methintrisulfonsaure Kalk ist in Wasser leicht, in verdünntem Weingeist weniger leicht löslich, in absolutem Alkohol aber ganz unlöslich. Da das Salz sehr schön krystallisirt, so wurde bei späteren Darstellungen die saure Flüssigkeit anstatt mit kohlensaurem Bleioxyd sogleich mit Aetzkalk neutralisirt, filtrirt, der überschüssige Kalk mit Kohlensäure in der Wärme ausgefällt und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sehr schön ausgebildete Krystalle erhielt ich dadurch, dass ich eine mässig concentrirte Lösung des Kalksalzes mit Alkohol übergoss und das Ganze sich selbst überliess. Nach einigen Tagen fanden sich am Boden und den Wänden des Gefässes die schönsten Krystalle angeschossen. Das Kalksalz zeigt (nach dem Verluste der 6 Mol. Krystallwasser) grosse Beständigkeit sowohl gegen hohe Temperatur, als auch gegen oxydirende Agentien. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes erhitzte ich das wasserfreie Salz nach der Methode von Carius mit saurem chromsaurem Kali und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr einen Tag lang auf 160°, in der Voraussetzung, dass die Oxydation, da der Zutritt von nur wenig Sauerstoff nöthig sei, leicht vor sich gehen würde. Nach der Reduction

der überschüssigen Chromsäure mittelst Alkohol wurde die noch warme Flüssigkeit mit Chlorbarium versetzt. Es entstand auch nicht die geringste Spur eines Niederschlages; folglich war keine Schwefelsäure gebildet worden. Erst nach längerem Stehen beim Erkalten schieden sich feine Nadeln aus, die aus dem Barytsalz der Methintrisulfonsäure bestanden.

Methintrisulfonsaurer Baryt. — Zur Darstellung desselben wurde eine mässig concentrirte Lösung des Kalksalzes mit Chlorbarium versetzt, worauf alsbald ein aus feinen glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag sich ausschied, der ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

1,1610 Grm. dieses lufttrockenen Salzes verloren:

beim Erhitzen bis 100⁰ an Gewicht 0,1160 = 10 Proc.

beim Erhitzen bis 200⁰ an Gewicht 0,1740 = 15 Proc.

Dieser Verlust entspricht, auf die Formel $(CH)''' \left[\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right] O_3 Ba_3$ berechnet, 3 resp. $4\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

1,2028 Grm. des bei 200⁰ getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,0365 Wasser und 0,1168 Kohlensäure.

0,2080 Grm. wasserfreies Salz lieferten beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter 0,3205 schwefelsauren Baryt.

0,2118 Grm. des Salzes gaben beim Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen 0,1590 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet		Gefunden
C	12	2,62	2,50
H	1	0,22	0,33
S_3	66	20,98	21,1
Ba_3	204,5	44,70	44,2
O_9	144	31,48	—
	457,5	100,00	

Das Barytsalz löst sich in kochendem Wasser sowie in kochender verdünnter Salzsäure auf und krystallisirt, je nach der Temperatur und Concentration der Lösung, beim Erkalten wieder in schönen Nadeln oder in Blättern aus, welche jedoch mit dem kalt gefällten Barytsalze sowohl hinsichtlich des Wassergehaltes, als auch des Barytgehaltes genau gleiche Zusammensetzung haben. Die Vermuthung, dass aus der salzsauren Lösung vielleicht ein saures Salz auskrystallisiren würde, bestätigte sich nicht.

Methintrisulfonsaures Kali. — Dieses Salz wurde durch genaues Ausfällen einer kochenden Lösung des Kalksalzes mit reinem doppelt-kohlensaurem Kali erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, glänzenden, harten Prismen.

2,5225 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis 100° an Gewicht 0,1173 Grm. = 4,65 Proc., entsprechend 1 Mol. Krystallwasser; über 100° hinaus fand kein Verlust weiter statt.

0,3120 Grm. des getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,2202 schwefelsaures Kali.

0,2977 Grm. des Salzes gaben durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter 0,5602 schwefelsauren Baryt.

1,4372 Grm. Salz gaben mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1705 Kohlensäure und 0,0395 Wasser.

Auf die Formel $(CH)''' \begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3Ka_3$

	berechnet		gefunden
C	12	3,24	3,23
H	1	0,27	0,31
S_3	96	25,92	25,87
Ka_3	117,3	31,68	31,68
O_9	144	38,89	—
	370,3	100,00	

Das **Bleisalz** wurde erhalten durch Fällen der schwach mit Alkohol versetzten warmen Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd und Auswaschen des Niederschlages mit verdünntem Weingeist. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und erscheint unter dem Mikroskope aus kleinen sternförmig gruppirten Nadeln bestehend.

0,3133 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen 0,3010 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 65,4 Proc. Pb, woraus sich ergiebt, dass das Salz ein basisches ist und zwar $^5/_2$ Atome Bleioxyd enthält (berechnet $Pb^5/_2$ = 65,8 Proc.). Von einer Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff (1,52 Proc.) und Wasserstoff (0,13 Proc.) wurde wegen der geringen Menge desselben abgesehen.

Methintrisulfonsäure. — Zur Darstellung der freien Säure wurde dieses Bleisalz in Wasser vertheilt, in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, zuletzt im Wasserbade im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure erkalten gelassen. Die Säure schoss in langen schönen Nadeln an. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser.

sowie auch in absolutem Alkohol, und krystallisirt beim Verdunsten dieser letzteren Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure wieder in langen farblosen Nadeln, die der Luft ausgesetzt sehr bald zerfliessen. Die Säure röthet Lackmuspapier fast so stark wie Schwefelsäure und viel stärker als Salzsäure und Salpetersäure. Dass sie eine viel stärkere Säure als die beiden letztgenannten ist, geht schon daraus hervor, dass das Barytsalz aus salzsaurer und salpetersaurer Lösung unverändert krystallisirt. Aus den Eigenschaften: Schwerlöslichkeit des Baryt- und Bleisalzes, Beständigkeit der Salze, stark saure Reaction, ergiebt sich, dass die Säure der Schwefelsäure sehr nahe steht, was sich aus der Constitution derselben schon im Voraus erwarten lässt.

Um auf anderem Wege die Methintrisulfonsäure zu erhalten, stellte ich noch einen Versuch an, der, im Fall er gelang, den Weg zeigte, um auch zu den höheren Gliedern der Trisulfonsäurereihe zu gelangen. Wie Buckton und Hofmann aus den Nitrilen durch Erhitzen mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure Disulfonsäuren erhielten [1]), so hoffte ich durch Einwirkung einer grösseren Menge rauchender Schwefelsäure auf Acetonitril die Methintrisulfonsäure zu gewinnen.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke Acetonitril mit dem dreifachen Volum rauchender Schwefelsäure einen Tag lang in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühler, neutralisirte mit kohlensaurem Baryt, filtrirte, dampfte ein und liess erkalten. Es krystallisirte ein Salz in feinen Nadeln aus, welches ausgewaschen und bei 200° getrocknet wurde.

0,7153 Grm. desselben gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd 0,0972 Kohlensäure und 0,0462 Wasser.

Zur Vergleichung diene folgende Zusammenstellung:

	Berechnet		Gefunden
	Methintrisulfons. Baryt	Methylendisulfons. Baryt	
C	2,62	3,85	3,82
H	0,22	0,67	0,73
S	20,98	20,57	—
Ba	44,70	44,05	—
O	31,48	30,86	—

Der Unterschied zwischen der Di- und Trisulfonsäure zeigte sich am Deutlichsten beim Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wes-

[1]) Ann. Chem. Pharm., **100**, 129 ff.

halb auch nur diese bestimmt wurden. Einfaches Erhitzen im Wasserbade mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure genügt also nicht, um die Substitution noch eines Wasserstoffatomes durch die Gruppe $(SO_2)OH$ zu bewirken. Doch ist es wahrscheinlich, dass man bei Anwendung einer höheren Temperatur dieses Ziel erreichen wird.

Aehnlich der von Buckton und Hofmann gemachten Beobachtung, dass die Essigschwefelsäure durch längere Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in Disulfometholsäure übergeht, wird man auf demselben Wege, von der Bernsteinschwefelsäure ausgehend, wahrscheinlich eine stufenweise Substitution der in dieser noch enthaltenen beiden Glieder [CO] durch das Schwefelsäureradical erreichen, nach dem Schema:

$$(C_2H_3)''' \begin{bmatrix} CO \\ CO \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3H_3 + [SO_2]O$$

$$= (C_2H_3)''' \begin{bmatrix} CO \\ SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3H + CO_2$$

$$\text{und } (C_2H_3)''' \begin{bmatrix} CO \\ CO \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3H_3 + 2[SO_2]O$$

$$= (C_2H_3)''' \begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix} O_3H_3 + 2CO_2$$

Auch in entsprechender Weise, wie Strecker durch Behandlung der Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure die Methionsäure (Methylendisulfonsäure) erhielt [1]), wird es vielleicht gelingen, aus der Aepfelsäure oder Weinsäure zu Trisulfonsäuren zu gelangen. Ich beabsichtige diese Versuche demnächst fortzusetzen und werde später die Resultate derselben veröffentlichen.

---

[1]) Ann. Chem. Parm., **118**, 290.

XXVI.

Ueber Amylendisulfinsäure.

Von Dr. Franz Ilse.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 147, S. 145; 1868.)

Schwefligsaurer Chlorkohlenstoff und Zinkäthyl wirken äusserst heftig auf einander ein; ich vermuthete, dass sich dabei der schwefligsaure Chlorkohlenstoff gerade wie das Chlorid der Phenylschwefelsäure gegen Zinkäthyl verhalten würde, im Sinne folgender Gleichung:

$$2(CCl_3SO_2Cl) + (C_2H_5)_2Zn = \left.\begin{matrix} CCl_3[SO]O \\ CCl_3[SO]O \end{matrix}\right\} Zn + 2C_2H_5Cl$$

Diese Vermuthung fand ich auch so weit bestätigt, als wirklich das äussere Chloratom durch Zink ersetzt wird; doch verläuft die weitergehende Einwirkung nicht so, wie ich voraussetzte. Anstatt dass die mit dem Kohlenstoff verbundenen 3 Atome Chlor, resp. 1 oder 2 derselben, einfach durch C_2H_5 ersetzt werden, bildet sich eine zweibasische Säure von folgender Zusammensetzung:

$$\left(C\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}\right)\begin{bmatrix} SO \\ SO \end{bmatrix}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Ich komme später auf die Bildungsweise dieser Säure zurück und beschreibe hier zunächst ihre Darstellung.

Eine Lösung von schwefligsaurem Chlorkohlenstoff in 3 Theilen alkoholfreiem Aether wird zum vollständigen Trocknen des schwefligsauren Chlorkohlenstoffs einige Stunden lang über neutralem Chlorcalcium stehen gelassen und dann vorsichtig abgegossen. Sodann wird unter guter Abkühlung Zinkäthyl tropfenweise zugesetzt. Die Reaction ist so heftig, dass der Aether massenhaft verdunstet. Diese Heftigkeit der Reaction dauert fast so lange, bis 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. schwefligsauren Chlorkohlenstoff verbraucht sind. Erst gegen Ende mässigt sie sich, und man hört mit dem Zusatz auf, wenn keine Einwirkung mehr zu bemerken ist. Doch darf man das

Gefäss nicht sofort aus dem Eiswasser herausnehmen, weil sonst die Flüssigkeit leicht so heftig ins Sieden geräth, dass sie überschäumt. Dies rührt wahrscheinlich von dem im Aether aufgelösten Chloräthyl, vielleicht auch zugleich von den anderen Gasen her, die sich bei der Reaction bilden und bei etwas erhöhter Temperatur sich verflüchtigen. Es resultirt eine fast ganz klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark reizendem, an Campher erinnerndem Geruch. Sie wird zunächst einige Stunden lang mit aufsteigendem Kühler im Wasserbade erhitzt und dann der Aether abgedampft. Der übergegangene Aether enthält nur eine ganz kleine Menge Schwefeläthyl, welches durch secundäre Zersetzung entstanden sein mag. Die zurückbleibende dickflüssige Lösung wird in viel Wasser gegossen, um das überschüssige Zinkäthyl zu zerstören. Die wässerige Lösung enthält neben Chlorzink auch das Zinksalz der neu entstandenen Säure. Sie wird filtrirt, mit Barythydrat versetzt, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgeschieden und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Das hierbei entstandene Silbersalz ist löslich, aber selbst in verdünnter Lösung sehr unbeständig, so dass es sich beim längeren Stehen, besonders aber beim Erwärmen, durch ausgeschiedenes Silber trübt. An dieser Unbeständigkeit des Silbersalzes scheiterten alle Versuche, es krystallisirt zu erhalten, weshalb ich daraus das Barytsalz und aus diesem die anderen weiter unten besprochenen Salze darstellte.

Nach sehr häufigem Umkrystallisiren des Barytsalzes gab dasselbe mit der Formel

$$C_5H_{10}\begin{bmatrix}SO\\SO\end{bmatrix}O_2Ba_2 + 2H_2O$$

übereinstimmende Analysen, welche hier folgen.

I. 1. 0,3367 Grm. Substanz gaben 0,2117 Ba_2OSO_3, entsprechend 0,12468 Ba oder 37,00 Proc. Ba; berechnet 36,93 Proc.

2. 0,2379 Grm. Substanz gaben 0,0817 H_2O, entsprechend 0,0091 H, und 0,1346 CO_2, entsprechend 0,0367 C, oder 3,82 Proc. H und 15,43 Proc. C; berechnet 3,78 Proc. H und 16,17 Proc. C.

3. 0,3651 Grm. Substanz gaben 0,4610 Ba_2OSO_3, entsprechend 0,06245 Grm. S oder 17,28 Proc. S; berechnet 17,25 Proc. S.

II. 1. 0,3127 Grm. Substanz gaben 0,1955 Ba_2OSO_3, entsprechend 0,1150 Ba oder 36,80 Proc. Ba; berechnet 36,93 Proc.

2. 0,2970 Grm. Substanz gaben 0,1055 HO, entsprechend 0,01172 H, und 0,1724 CO_2, entsprechend 0,04702 C, oder 3,94 Proc. H und 15,83 Proc. C; berechnet 3,78 Proc. H und 16,17 Proc. C.

3. 0,3152 Grm. Substanz gaben 0,3927 Ba_2OSO_3, entsprechend 0,05396 S oder 17,12 Proc. S; berechnet 17,25 Proc. S.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich, und zwar in 3 bis 4 Theilen kochendem und 6 bis 8 Theilen kaltem, in 99 procentigem Alkohol so gut wie unlöslich, in 90 procentigem schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden weissen Schuppen mit 2 Mol. Krystallwasser, welche sämmtlich bei 100° fortgehen; doch zersetzt es sich dabei partiell unter Ausgabe von schwefelhaltigen stinkenden Producten.

Eine directe Wasserbestimmung ist deshalb nicht auszuführen.

Das Kalisalz ist in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst langsam an der Luft. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen kleinen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Die angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,2840 Grm. Substanz gaben 0,1152 H_2O, entsprechend 0,0128 H, und 0,2030 CO_2, entsprechend 0,05537 C, oder 4,51 Proc. H und 19,50 Proc. C; berechnet 4,49 Proc. H und 19,24 Proc. C.
2. 0,2054 Grm. Substanz gaben 0,1161 K_2OSO_3, entsprechend 0,05205 K oder 25,34 Proc. K; berechnet 25,00 Proc. K.

Das Zinksalz ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden gelblichweissen Schüppchen. In Wasser ist es leicht löslich, es krystallisirt daraus in glänzend weissen, ziemlich grossen Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen:

1. 0,1783 Grm. Substanz gaben 0,0960 H_2O, entsprechend 0,01066 H, und 0,1170 CO_2, entsprechend 0,0319 C, oder 5,98 Proc. H und 17,89 Proc. C; berechnet 5,37 Proc. H und 17,90 Proc. C.
2. 0,2146 Grm. Substanz gaben 0,3038 Ba_2OSO_3, entsprechend 0,04172 S oder 19,44 Proc. S; berechnet 19,09 Proc. S.
3. 0,3900 Grm. Substanz gaben 0,0972 ZnO, entsprechend 0,07816 Zn oder 20,01 Proc. Zn; berechnet 19,45 Proc. Zn.

Das Bleisalz krystallisirt aus Wasser in prachtvollen glänzenden schneeweissen Blättchen ohne Krystallwasser, ist in Alkohol schwer löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,1964 Grm. Substanz gaben 0,1469 $PbOSO_3$, entsprechend 0,10036 Pb oder 51,09 Proc. Pb; berechnet 51,12 Proc. Pb.
2. 0,3715 Grm. Substanz gaben 0,0889 H_2O, entsprechend 0,00988 H, und 0,1194 CO_2, entsprechend 0,05438 C, oder 2,66 Proc. H und 14,64 Proc. C; berechnet 2,47 Proc. H und 14,81 Proc. C.

Aus dem Bleisalze isolirte ich leicht die freie Säure. Dieselbe bildet nach dem Eindampfen eine dickflüssige gelbliche Masse, die sich nicht zum Krystallisiren bringen liess; sie ist mit Wasser in

allen Verhältnissen mischbar, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Die Bildung jener Amylendisulfinsäure ist höchst eigenthümlich. Im ersten Stadium der Einwirkung des Zinkäthyls auf schwefligsauren Chlorkohlenstoff bildet sich höchst wahrscheinlich trichlormethylschwefligsaures Zink = $(CCl_3)[SO]OZn_{1/2}$ und dieses wird dann weiter zersetzt, etwa nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\Big((CCl_3)\ [SO]\Big)O_2Zn}_{\text{Trichlormethylschwefligs. Zink}} + Zn(C_4H_5)_2$$

$$= \underbrace{\left(C\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}\right)\begin{bmatrix}SO\\SO\end{bmatrix}O_2Zn}_{\text{Amylendisulfinsaures Zink}} + ZnCl_2 + \underbrace{CCl_4}_{\substack{\text{Doppelt}\\\text{Chlorkohlenstoff}}}$$

welcher Chlorkohlenstoff ebenfalls durch neu hinzukommendes Zinkäthyl zersetzt wird, und zwar nach Beilstein und Ried (siehe Ann. Chem. Pharm., **124**, 243) in Aethylen, Propylen, Chloräthyl und Chlorzink.

Um über die Art der Zersetzung einiges Licht zu erhalten, habe ich die entweichenden Gase durch Brom geleitet, wobei ich wesentlich denselben Apparat anwandte, wie Beilstein und Rieth. Die Gase werden völlig vom Brom absorbirt und es bildet sich dabei eine schwere ölige Flüssigkeit, welche analysirt folgende Zahlen gab:

0,2210 Grm. Substanz gaben 0,4354 AgBr, entsprechend 0,1853 Brom oder 83,84 Proc. Br; Aethylenbromid verlangt 85,10 Proc. Br, Propylenbromid 79,25 Proc. Br.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit lag zwischen 128 und 195°. Hieraus scheint mir die Annahme, dass ich es mit einem Gemenge von Aethylenbromid und Propylenbromid zu thun hatte, völlig gerechtfertigt. Leider fehlte es mir an genügenden Mengen des Productes, um durch eine erfolgreiche Rectification desselben jene Annahme zur Gewissheit machen zu können. Doch bin ich durch diese Versuche zu der Ansicht über die Art der Zersetzung des schwefligsauren Chlorkohlenstoffs durch Zinkäthyl, wie sie obige Gleichung ausdrückt, geführt worden.

Die Amylendisulfinsäure ist die erste bekannte zweibasische Säure, welche von der schwefligen Säure derivirt, und durch sie ist die durch die Theorie vorhergesehene Existenz solcher Säuren zur Thatsache geworden.

Schliesslich muss ich noch eines Körpers Erwähnung thun, der sich als Nebenproduct bildet und möglicher Weise eine interessante

Zusammensetzung hat. Es ist dies ein gelblich gefärbtes Oel, schwerer als Wasser, leicht in Aether, schwer in Wasser löslich, von ungemein scharfem, an Campher erinnerndem Geruch. Dasselbe scheint unzersetzt destillirbar zu sein und enthält Schwefel; doch konnte ich wegen der geringen Menge, in der es entsteht, seine Zusammensetzung mit Sicherheit nicht feststellen.

XXVII.

Versuche mit Phosgen und Phosgenäther.

Von Dr. Th. Wilm und Dr. G. Wischin.

(Annalen der Chemie und Pharm. Bd. **147**, S. 150; 1868.)

Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden der Phosgenbereitung liefern zum Theil ein unreines chlorhaltiges Product, zum Theil ein an Kohlenoxyd reiches, also verdünntes Phosgen. — Nach mehreren Versuchen ist es uns gelungen, ebenfalls durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte sehr reines, ganz chlorfreies und nur wenig überschüssiges Kohlenoxyd enthaltendes Phosgen in einem continuirlichen, leicht zu regulirenden Strome darzustellen und damit in grösserem Maassstabe zu experimentiren.

Auf den Boden eines grossen, etwa 10 Liter fassenden Ballons von weissem Glase, der mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist, wird von einer Seite aus Oxalsäure entwickeltes, mit Kalilauge und Kalkmilch von Kohlensäure befreites und mit Schwefelsäure getrocknetes Kohlenoxydgas, von der anderen Seite getrocknetes Chlor, in annähernd gleich raschem Strome (man lässt das Kohlenoxydgas etwas rascher gehen) geleitet, wodurch eine vollständige Mischung beider Gase fast momentan erfolgt; eine in die dritte Bohrung des Stopfens gesteckte Glasröhre führt das Gasgemisch auf den Boden eines zweiten gleich grossen Ballons, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen ist. Hier werden die noch unverbundenen Reste des Gasgemenges vereinigt, und in einen dritten Ballon, der auf gleiche

Weise mit dem zweiten verbunden und mit doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, tritt reines, nur wenig Kohlenoxyd, keine Spur Chlor enthaltendes Phosgen. Man sieht leicht ein, dass man es ganz in seiner Gewalt hat, durch Verstärkung oder Mässigung der Gasentwickelung, einen continuirlichen Strom Chlorkohlenoxydgases von beliebiger Geschwindigkeit zu erhalten. — Leitet man das Gas in gut gekühlten absoluten Alkohol, so kann man bei günstiger Witterung leicht 2 bis 3 Pfund Chlorkohlensäureäther in einem Tage darstellen. Ja selbst beim zerstreuten Tageslichte geht auf diese Weise die Verbindung von Kohlenoxyd und Chlor, wenn auch langsamer, so doch vollständig vor sich.

Wir denken, manchen Chemikern, welche die Absicht haben, synthetische Versuche mit Phosgen und Phosgenäther zu machen, einen Dienst zu erweisen, wenn wir sie von der Anstellung einer grossen Zahl von Versuchen in Kenntniss setzen, welche dieselben möglicherweise in der festen Erwartung auf Erfolg unternehmen, die leider negative Resultate ergaben.

Wir richteten des leichteren Experimentirens wegen unser Hauptaugenmerk auf den Chlorkohlensäureäther; doch scheiterten die meisten Versuche zum Theil an dem leichten Zerfallen des Aethers bei höherer Temperatur in Chloräthyl und Kohlensäure, sowie an der ausserordentlichen Neigung desselben, Kohlensäureäther zu bilden. Durch Erhitzen des Phosgenäthers mit Ameisensäure-, Essigsäure-, Bernsteinsäureäther konnte die Entstehung von Oxaläther, Malonsäureäther und die Bildung eines mit dem Aether der Carballylsäure homologen Aethers einer dreibasischen Säure nach folgenden Gleichungen erfolgen:

$$H[CO]OC_2H_5 + Cl[CO]OC_2H_5 = \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

$$CH_3[CO]OC_2H_5 + Cl[CO]OC_2H_5 = CH_2 \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

$$C_2H_4 \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + Cl[CO]OC_2H_5 = C_2H_3 \begin{bmatrix} CO \\ CO \\ CO \end{bmatrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

Benzol, Naphtalin, Amylwasserstoff mit Phosgenäther in verschlossenen Röhren erhitzt, konnten die Entstehung von Benzoëäther, Valeriansäureäther und des Aethers einer Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_7[CO]OC_4H_5$ veranlassen, gemäss folgenden Gleichungen:

$$C_6H_6 + Cl[CO]OC_2H_5 = C_6H_5[CO]OC_2H_5 + HCl$$

$$C_{10}H_8 + Cl[CO]OC_2H_5 = C_{10}H_7[CO]OC_2H_5 + HCl$$

$$C_5H_{12} + Cl[CO]OC_2H_5 = C_5H_{11}[CO]OC_2H_5 + HCl$$

Bei allen diesen Versuchen zerfällt das Molecül des Phosgenäthers, wenn die Temperatur gegen 150° erreicht hat, in Chloräthyl und Kohlensäure:

$$Cl[CO]OC_2H_5 = C_2H_5Cl + CO_2,$$

ohne dass die Substanzen, welche damit zusammengebracht waren, afficirt werden.

Wir versuchten die Synthese der Oxalsäure noch auf anderen Wegen, nämlich durch Darstellung von Cyanameisensäureäther und Erhitzen desselben mit Kalilauge, dann durch Einwirkung von trockenem Natriumamalgam auf Phosgenäther, und hofften, die Zersetzungen würden nach folgenden zwei Gleichungen statthaben:

$$Cl[CO]OC_2H_5 + KCy = Cy[CO]OC_2H_5 + KCl$$

$$Cy[CO]OC_2H_5 + {}^5/_2H_2O = \begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + NH_3 + C_2H_6O$$

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + Na_2 = \begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NaCl$$

Zwischen Phosgenäther und Cyankalium findet zwar Einwirkung statt, wahrscheinlich unter Bildung von Cyanameisenäther; doch war nach dem Kochen mit Kali in der Flüssigkeit keine Oxalsäure nachzuweisen. — Aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgte Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, Chlorkalium und Alkohol. — Merkwürdig ist die Einwirkung von Natrium auf Chlorkohlensäureäther; derselbe spaltet sich damit gerade auf in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther:

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + Na_2 = 2\,NaCl + CO + [CO]\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Aus demselben Grunde misslangen höchst wahrscheinlich auch die Versuche, ein-, zwei- und dreibasische Säuren synthetisch darzustellen durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Phosgenäther und der Haloïdverbindungen der einatomigen, zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholradicale, unter den durch folgende Gleichungen veranschaulichten Voraussetzungen:

$$CH_3J + Cl[CO]OC_2H_5 + Na_2 = CH_3[CO]OC_2H_5 + NaCl + NaJ$$

$$C_2H_4Br_2 + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,Na_2 = C_2H_4\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NaCl + 2\,NaBr$$

$$C_3H_5Cl_3 + \begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\begin{bmatrix}CO\\CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 3\,Na_2 = C_3H_5\begin{bmatrix}CO\\CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 6\,NaCl$$

Auch die Synthese der interessanten, von **Wichelhaus** in neuester Zeit aus Chlorpropionsäure mit trockenem Silberoxyd dargestellten Acetessigsäure wurde von uns durch Zusammenbringen von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther versucht; doch nimmt die Reaction einen anderen, als den erwarteten Verlauf, es entsteht Carbaminsäureäther, Aldehyd und Salzsäure:

$$Cl[CO]OC_2H_5 + \left.\begin{matrix}CH_3\\NH_4\end{matrix}\right\}[CO] = NH_2[CO]OC_2H_5 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}[CO] + HCl$$

Das Phenol, welches so leicht Substitutionen des nicht dem Hydroxyl angehörenden Wasserstoffatoms durch einwerthige Gruppen gestattet, lieferte, wie vorauszusehen war, mit Phosgenäther Salicylsäure neben viel Kohlensäure-Phenyläthyläther.

Trägt man in ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phosgenäther und Phenylsäure so viel Natrium in Stücken ein, als nöthig ist, um das Chlor des Chlorkohlensäureäthers an Natrium zu binden, so bildet sich unter heftiger Reaction und starker Erhitzung neben sehr viel Kohlensäure-Phenyläthyläther Salicylsäureäther. — Man kocht hernach die ganze Masse mit concentrirter Kalilauge, übersättigt mit Salzsäure, hebt die abgeschiedene, die Salicylsäure in Lösung haltende Phenylsäure ab, und schüttelt mit kohlensaurem Ammoniak. — Durch Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure erhält man die Salicylsäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften.

0,2845 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6365 Kohlensäure und 0,1140 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	60,9	61,0
H	4,3	4,5
O	—	—

Ein durch Eiswasser kalt gehaltenes Gemenge von Phosgenäther und Phenol mit Natrium behandelt, oder Natriumphenylat in der Kälte mit Chlorkohlensäureäther behandelt, liefern keine Salicylsäure.

Es mag hier der Versuch Erwähnung finden, Milchsäure durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Alkohol und Phosgenäther synthetisch zu bilden. — Hierbei wird bloss das Wasserstoffatom des Hydroxyls im Alkohol unter Bildung des mit Milchsäureäther isomeren Kohlensäureäthers angegriffen, so wie überhaupt der Phosgenäther beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in Kohlensäureäther übergeführt wird, was bereits **Butlerow** gefunden hat [1]).

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1863, S. 489.

Mit grosser Leichtigkeit geschieht die Substitution von typischen Wasserstoffatomen in vom Ammoniak sich ableitenden organischen Verbindungen durch die einwerthige Gruppe $[CO]OC_2H_5$ des Phosgenäthers.

Wir erwähnen hier bloss der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Harnstoff, welche uns zur Synthese des von Liebig und Wöhler auf ganz andere Weise dargestellten Allophansäureäthers führte.

Erhitzt man Harnstoff (1 Mol.) mit Chlorkohlensäureäther (1 Mol.) in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr, so erfolgt bald vollständige Zersetzung unter Bildung des Allophansäureäthers. — Den zu einem weissen Krystallbrei erstarrten Inhalt des Kölbchens krystallisirt man aus grossen Mengen kochenden Wassers um, und erhält diese Verbindung so leicht vollständig rein, welche dann in ihren Eigenschaften vollkommen mit der Beschreibung von Liebig und Wöhler übereinstimmt.

0,6023 Grm. gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,8050 Kohlensäure und 0,3412 Wasser.

0,4207 Grm. gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas 0,0916 Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	36,4	36,4
H	6,0	6,2
N	21,2	21,7
O	—	—

Nach dieser Zersetzung ist der Allophansäureäther Harnstoff, worin ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe $[CO]OC_2H_5$ ersetzt ist[1]):

$$N_2\begin{cases}CO\\H_2\\H_2\end{cases} + Cl[CO]OC_2H_5 = HCl + N_2\begin{cases}CO\\COOC_2H_5, H\\H_2\end{cases}$$

Die schönen Synthesen Harnitz-Harnitzky's, einbasische fette Säuren aus Phosgen und den Wasserstoffverbindungen der Al-

1) Ich halte diese Ansicht von der Zusammensetzungsweise des Allophansäureäthers nicht für richtig. Der Allophansäureäther ist nicht als ein Harnstoff, sondern als Carbaminsäureäther (Urethan) aufzufassen, welcher an Stelle des Amids Harnstoff minus 1 Atom Wasserstoff enthält, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken:

Carbaminsäureäther $H_2N[CO]OC_2H_5$;

Allophansäureäther $\left.{(CO)H_2N \atop H}\right\} N[CO]OC_2H_5$.

H. Kolbe.

koholradicale zu bilden, führten uns zu dem nahe liegenden Gedanken, in Chloriden ein- und zweibasischer Säuren durch successive Behandlung mit Chlorkohlenoxydgas noch ein oder zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe COCl zu ersetzen und so die Chloride zwei- und dreibasischer Säuren zu gewinnen nach folgenden Gleichungen:

$$CH_3[CO]Cl + COCl_2 = CH_2\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + HCl$$

$$C_2H_4\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + COCl_2 = C_2H_3\begin{bmatrix}CO\\CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + HCl$$

Allein nach den von uns darüber angestellten Versuchen scheint Phosgen auf diese Körper, wenigstens unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, keine Einwirkung auszuüben. — Acetylen wirkt weder im Sonnenlichte, noch wenn man es mit Phosgen durch erwärmte Ballons leitet, auf letzteres ein.

Zum Schluss erwähnen wir noch eines Versuches, zur Synthese einer siliciumhaltigen Essigsäure vermittelst Siliciumwasserstoff und Phosgen zu gelangen, ähnlich wie Harnitz-Harnitzky aus Sumpfgas und Phosgen Acetylchlorid erhalten hat.

Trotzdem wir das Siliciumwasserstoffgas genau nach der von Wöhler angegebenen Methode dargestellt hatten, konnten wir es nicht lange aufbewahren, ohne dass es seine Selbstentzündlichkeit einbüsste. — Möglicherweise mag allein an diesem Umstand das Fehlschlagen der Reaction gelegen haben; jedenfalls glauben wir aber, dass unter günstigeren Bedingungen und bei mehr Erfahrung im Experimentiren mit Siliciumwasserstoff es gelingen wird, die erwünschte Umsetzung im Sinne folgender Gleichungen zu erzielen:

$$SiH_4 + COCl_2 = HCl + SiH_3[CO]Cl.$$

XXVIII.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Chlorkohlensäureäther.

Von Denselben.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. **147**, S. 157; 1868.)

In der S. 137 ff. abgedruckten Arbeit über Versuche mit Phosgen und Phosgenäther erwähnten wir, dass fast alle vom Ammoniak derivirenden Verbindungen leicht auf den Chlorkohlensäureäther einwirken. — Dies hat sich auch beim Anilin bestätigt, welches wir, in der Hoffnung Anthranilsäure synthetisch darzustellen, mit Chlorkohlensäureäther zusammenbrachten. Da beide Körper heftig auf einander einwirken, so lässt man die Reaction zweckmässig in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen, im Wasserbade befindlichen Kolben sich vollziehen und den Phosgenäther (1 Mol.) zu 2 Mol. Anilin in den Kolben tropfenweise zufliessen. — Jeder Tropfen bringt ein zischendes, von Erwärmung begleitetes Geräusch hervor, und nach dem Eintragen des Phosgenäthers ist das Ganze krystallinisch erstarrt. Man erwärmt den Kolben noch etwa eine Stunde lang im Wasserbade, lässt erkalten, übergiesst zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser und wäscht dann mehrere Male mit kaltem Wasser aus.

Die so erhaltenen Krystalle sind Carbanilidsäureäther und ihre Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Cl[CO]OC_2H_5 + 2\,N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right.[CO]OC_2H_5 + N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right., HCl$$

Zur weiteren Reinigung dieser Verbindung kann man sie (wie wir bei der Darstellung des Anilidoacetylanilids verfahren haben) mit viel Wasser auskochen und schnell filtriren, wobei das Filtrat sich bald milchig trübt und nach einiger Zeit prachtvolle, halb Zoll lange weisse Nadeln absetzt, oder sie nach dem Trocknen der rohen Verbindung direct abdestilliren. Das meist farblose Destillat gesteht schnell zu einem dichten, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Das erstere Verfahren zur Reindarstellung ist, obwohl man diese Verbindung in schöneren glänzenderen Krystallen erhält, wegen der Eigenschaft des Carbanilidsäureäthers, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen, mit Verlust verbunden.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene reine Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlenwerthe:

I. 0,3609 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,8715 CO_2 und 0,2285 H_2O.

II. 0,3067 Grm. gaben 0,7400 CO_2 und 0,1920 H_2O.

0,4010 Grm. gaben nach der Dumas'schen Methode 0,0352 N.

0,2951 Grm. gaben ebenso 0,0251 N.

	Berechnet	Gefunden[1]	
		I.	II.
C	65,4	65,8	65,7
H	6,6	7,0	6,9
N	8,6	8,7	8,5
O	—	—	—

Der Carbanilidsäureäther ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen destillirt geht er in reichlichem Maasse über. Die Krystalle schmelzen bei 51,5 bis 52°, sublimiren in prachtvollen langen Nadeln und sind unzersetzt flüchtig, wie wir uns durch die Analyse des destillirten Körpers überzeugt haben. Der Siedepunkt liegt bei 237 bis 238°. Die Dämpfe dieses Körpers reizen die Augen stark zu Thränen, riechen aber verdünnt entfernt nach Bittermandelöl.

Alle mit diesem Körper angestellten Reactionen beweisen, dass er nur isomer mit der Anthranilsäure, resp. deren Aether ist, und sich vielmehr ganz analog den Urethanen verhält. Es ist wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Hofmann, Ann. Chem. Pharm., **74**, 15, beschrieben hat, und den er aus Carbanil oder Anilocyansäure mit Alkohol erhielt. Auch uns ist es nicht gelungen, durch Zersetzen des Carbanilidsäureäthers mit Alkalien die entsprechende Säure oder ein Salz darzustellen, eben so wie bis jetzt auch die Carbaminsäure noch nicht aus den Urethanen oder dem carbaminsauren Ammoniak isolirt worden ist. Barytwasser zerlegt den Carb-

[1]) Da das zu dieser Untersuchung dienende Anilin wahrscheinlich noch Spuren von Toluidin enthielt, so ist in fast allen Elementaranalysen der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt etwas höher ausgefallen. Das Anilin war aus der chemischen Anilinfarbenfabrik des Dr. Kalle in Biebrich bezogen, und zeigte einen constanten Siedepunkt.

anilidsäureäther beim Kochen schnell in kohlensauren Baryt, Anilin und Alkohol, ebenso wirkt Kalkmilch. Mit verdünnten Säuren im zugeschmolzenen Rohre erhitzt konnten wir keine Veränderung wahrnehmen. Unter denselben Umständen wirkt aber Jodwasserstoffsäure bei 130 bis 140° vollständig zerlegend ein, im Sinne folgender Gleichung:

$$N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}[CO]OC_2H_5 + 2JH = N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases}, HJ + C_2H_5J + CO_2$$

Concentrirte Kalilauge zersetzt einen Theil des Carbanilidsäureäthers zuerst in Alkohol, Kohlensäure und Anilin; letzteres wirkt dann weiter auf einen anderen Theil unzersetzter Carbanilidsäureäther unter Bildung von Diphenylcarbamid ein, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken:

$$N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}[CO]OC_2H_5 + H_2O = N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases} + CO_2 + C_2H_6O$$

$$N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}[CO]OC_2H_5 + N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases} = N_2\begin{cases}CO\\(C_6H_5)_2\\H\end{cases} + C_2H_6O$$

Dieselbe Reaction hat Hofmann für die Anilocyansäure oder das cyansaure Phenyloxyd gefunden, welches sich vom Carbanilidsäureäther in der Formel um die Elemente des Alkohols unterscheidet. Diese Zersetzung mit Kalihydrat geht leicht und glatt vor sich und ist eine gute Methode zur Darstellung von Diphenylcarbamid. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge erstarrt bald das Gemenge zu kugeligen krystallinischen Massen; dabei ist der Geruch nach Anilin unbedeutend und rührt jedenfalls nur von einer secundären Zersetzung des schon gebildeten Diphenylcarbamids her. Nach dem Erkalten löst man in kochendem Alkohol auf und fällt mit kaltem Wasser aus. Beim Schütteln vereinigen sich die feinen mikroskopischen Nadeln von Diphenylcarbamid zu einem zusammenhängenden Niederschlag, welcher auf ein Filter gebracht und oft mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. In kochendem und absolutem Alkohol gelöst und filtrirt erhält man die Verbindung beim Erkalten in chemisch reinem Zustande als glänzende lange Nadeln.

0,2619 Gr. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7105 CO_2 und 0,1432 H_2O.

0,1630 Grm. gaben nach der Dumas'schen Methode 0,0212 N.

	Berechnet	Gefunden
C	73,5	73,9
H	5,6	6,0
N	13,2	13,2
O	—	—

In den äusseren Eigenschaften und der Krystallform stimmt der so erhaltene Körper mit der von Hofmann gegebenen Beschreibung des Carbanilids überein; nur fanden wir eine Verschiedenheit im Schmelzpunkte, welcher nach Hofmann bei 205° liegen soll, von uns aber bei circa 225° gefunden wurde. Auch ist die Löslichkeit in Alkohol nicht so bedeutend, da erst anhaltendes Kochen mit absolutem Alkohol den Diphenylharnstoff vollkommen löst, dieser sich aber bei geringem Erkalten der Lösung schon fast vollkommen in schönen glänzenden Krystallnadeln ausscheidet.

Die Bildung von Diphenylharnstoff geht auch leicht und sicher vor sich, wenn äquivalente Mengen von Carbanilidsäureäther und Anilin im zugeschmolzenen Rohre auf circa 160° erhitzt werden. Der Inhalt des Rohrs ist nach dem Erhitzen eine feste strahlige Krystallmasse von Diphenylcarbamid, welches zur Reindarstellung eben so, wie oben angegeben war, behandelt wird.

Diese Zersetzung verläuft ganz analog der Bildung von Harnstoff durch Erhitzen der Urethane mit Ammoniak. Es liess sich erwarten, dass gewöhnliches Ammoniak mit Carbanilidsäureäther im zugeschmolzenen Rohre erhitzt vielleicht den Monophenylharnstoff bilden werde; allein die Reaction geht merkwürdigerweise weiter, indem nicht allein die Gruppe C_2H_5O, sondern auch das Anilid $N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$ im Carbanilidsäureäther durch Amid NH_2 ersetzt wird und so gewöhnlicher Harnstoff resultirt. Nach dem Erhitzen von wässerigem Ammoniak und Carbanilidsäureäther bildet der Inhalt des Rohrs zwei Schichten, von denen die untere Anilin ist, die obere aber den Harnstoff gelöst enthält.

Letzteren erhält man einfach durch Eindampfen und Umkrystallisiren. Die Analyse sowohl wie alle Eigenschaften, Krystallform, leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol und Schwerlöslichkeit der salpetersauren Verbindung in Salpetersäure, sprachen für gewöhnlichen Harnstoff.

0,3556 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2640 CO_2 und 0,2090 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	20,0	20,2
H	6,6	6,5
O	26,7	—
N	46,7	—

Es war zu vermuthen, dass zufolge dieser Reaction auch Anilin mit Carbanilidsäureäther Diphenylcarbamid liefern würde. Der Versuch bestätigte diese Hoffnung, indem beim Erhitzen von diesen

beiden Körpern im zugeschmolzenen Rohre auf circa 160° die gewünschte Verbindung entsteht. Die Krystalle werden gerade so gereinigt, wie es oben bei der Darstellung des Diphenylcarbamids angegeben war; sollten sie noch gefärbt sein, so müssen sie vorher mit Thierkohle behandelt werden.

Da auch verdünnteres wässeriges Ammoniak mit Carbanilidsäureäther kein Mono-, sondern Diphenylcarbamid gab, und wir der Vollständigkeit wegen auch noch diesen substituirten Harnstoff darzustellen suchten, so erhitzen wir äquivalente Mengen von gewöhnlichem Aethylurethan mit Anilin. Auch hier war nach Vollendung der Einwirkung der Inhalt des Rohrs eine aus Nadeln bestehende Krystallmasse, welche zur Entfernung etwa noch unzersetzten Urethans mit Wasser gewaschen, abfiltrirt und umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2200 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5962 CO_2 und 0,1216 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	73,5	73,8
H	5,6	6,1

Demnach hatte sich auch hierbei nur Diphenylcarbamid gebildet und mag die Reaction so vor sich gegangen sein, dass in der ersten Phase intermediär Monophenylharnstoff entsteht, dieser aber durch Einwirkung von Anilin weiter in Diphenylharnstoff umgewandelt wird. Das hierbei entstehende Ammoniak konnte beim Erwärmen der aus dem Rohre genommenen rohen Krystalle durch den Geruch leicht erkannt werden.

$$NH_2[CO]OC_2H_5 + N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases} = N_2\begin{cases}CO\\C_6H_5, H\\H_2\end{cases} + C_2H_6O$$

$$N_2\begin{cases}CO\\C_6H_5, H\\H_2\end{cases} + N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases} = N_2\begin{cases}CO\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{cases} + NH_3$$

XXIX.

Ueber die Isomerie der von Hofmann entdeckten Cyanverbindungen mit den Nitrilen.

Von H. Kolbe.

(Zeitschrift für Chemie, Bd. 11, S. 30; 1868.)

Die neueste höchst interessante und folgeschwere Entdeckung Hofmann's, dass neben den Nitrilen noch eine zweite Reihe isomerer Verbindungen existirt, erinnert mich daran, dass ich vor 17 Jahren die mögliche Existenz der Körper, welche Hofmann jetzt entdeckt hat, bereits im Auge gehabt habe, und ich bin erfreut, hierdurch meine frühere Vermuthung bestätigt zu finden.

In meiner im Jahre 1850 (in Ann. Chem. Pharm., **74**, 211 und **75**, 1 ff.) veröffentlichten ausführlichen Abhandlung „über die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale" habe ich Band **75**, S. 55 bei Besprechung der organischen Stickstoffverbindungen in einer Note Folgendes bemerkt:

„Es wäre möglich, dass zwei isomere Verbindungen existirten von der empirischen Zusammensetzung C_2H_3N, deren eine die Stickstoffverbindung des gepaarten Radicals $(CH_3)^\frown C$, nämlich $(CH_3)^\frown CN$ (Cyan, dessen Kohlenstoff Methyl als Paarling mitbringt), die andere das wirkliche Cyanür des Methyls: $(CH_3)CN = (CH_3)Cy$ ist. In gleicher Weise dürfte man vielleicht das Benzonitril als $(C_6H_5)^\frown CN$ betrachten, von dem noch unbekannten eigentlichen Phenylcyanür $(C_6H_5)Cy$ verschieden."

Dieses bislang noch unbekannte eigentliche Phenylcyanür ist jetzt von Hofmann dargestellt, und dieselben Ideen, welche mich damals beim Niederschreiben jener Abhandlung leiteten, liessen mich beim Lesen von Hofmann's neuester Mittheilung sogleich den Grund jener Isomerie und zwar um so leichter verstehen, als inzwischen die früheren Vorstellungen von den gepaarten Radicalen durch die von Frankland angebahnte Erkenntniss der Valenz der Elemente geläutert sind.

An der citirten Stelle bezeichnete ich das Benzonitril als Stickstoffverbindung eines gepaarten Kohlenstoffradicals, nämlich als ein Cyan, dessen Kohlenstoff Phenyl als Paarling mitbringt, das damals noch unbekannte Phenylcyanür als wirkliches Cyanür des Phenyls. Dieser Gedanke in die Sprache der heutigen Chemie übersetzt, wird etwa so lauten:

Das Benzonitril ist eine Stickstoffverbindung und enthält den dreiwerthigen Stickstoff als Stammradical mit dem dreiwerthigen Kohlenstoffradical $\overset{'''}{\overline{(C_6H_5)C}}$ vereinigt, was folgende Formel symbolisch ausdrücken soll:

$$\text{Benzonitril} = \overset{'''}{\overline{(C_6H_5)C}}\}N.$$

In dem isomeren Cyanphenyl dagegen sind die drei Affinitäten desselben dreiwerthigen Stickstoffs durch ein Atom des einwerthigen Phenyls und ein Atom des zweiwerthigen Kohlenstoffs befriedigt:

$$\text{Cyanphenyl} = \left.\begin{matrix}\overset{''}{C} \\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Mit Berücksichtigung der nahen Beziehungen, in welchen das Cyanphenyl nach Hofmann's Beobachtungen zu dem Anilin steht, lässt sich das Cyanphenyl auch als Anilin bezeichnen, welches an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff ein Atom zweiwerthigen Kohlenstoffs enthält.

Was die Constitution der Cyanverbindungen betrifft, so bin ich schon seit längerer Zeit von der früheren und wie ich glaube ziemlich allgemein getheilten Vorstellung zurückgekommen, das Cyan enthalte den vierwerthigen Kohlenstoff (als Stammradical) und sei einwerthig, weil von den vier Affinitäten dieses Kohlenstoffs drei durch die Vereinigung mit dem dreiwerthigen Stickstoff abgesättigt seien. Ich bin vielmehr der Ansicht, dass das Cyan als Stammradical den dreiwerthigen Stickstoff und zwar in Verbindung mit einem Atom zweiwerthigen Kohlenstoffs enthält und betrachte in diesem Sinne die Blausäure[1]), das Cyankalium und das wirkliche Cyanäthyl nach den Formeln: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C} \\ H\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C} \\ K\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C} \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ zusammengesetzt. Alle diese Verbindungen gehören, um mich in der Sprache der Typentheorie auszudrücken, dem Ammoniaktypus an, die Blausäure ist Ammoniak,

1) Ist das Cyanphenyl ein wirkliches Cyanid, d. h. der Blausäure entsprechend zusammengesetzt, so steht zu erwarten, dass es gelingen wird, sein Cyan auf andere Stoffe zu übertragen, und daraus, etwa durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser, Cyansilber und Phenylsäure oder den isomeren Alkohol zu gewinnen.

worin zwei seiner typischen Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen Kohlenstoff substituirt sind ff.

Nebenbei bemerkt, erklärt diese Betrachtungsweise die Oxydirung des Cyankaliums zu cyansaurem Kali durch Ueberführung des zweiwerthigen Kohlenstoffs in den vierwerthigen, resp. in das zweiwerthige Radical CO in befriedigendster Weise, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C\\K\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyankalium}} + \underbrace{O = \left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyansaures Kali}}$$

Die bisher für Cyanäthyl angesprochene Verbindung, welche durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium entsteht, und welche wie das aus Propionamid mittelst Phosphorsäure dargestellte Propionitril beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und Propionsäure erzeugt, gehört jedenfalls zur Classe der Nitrile. Man sollte jedoch erwarten, dass bei obigem Process, nämlich beim Erhitzen einer Mischung von ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium das eigentliche Cyanäthyl auftrete, welches analog dem Cyanphenyl durch Behandlung mit Säuren sich in Ameisensäure und Aethylamin verwandeln müsste.

Hofmann hat schon die Vermuthung ausgesprochen, dass in jenem Falle beide isomeren Körper zugleich entstehen, und dass der unangenehme widrige Geruch jenes Products von einer Beimischung des wirklichen Cyanäthyls herrühre. Vielleicht gewinnt man unter günstigen Bedingungen oft als Hauptproduct das eigentliche durch Säuren voraussichtlich ebenso leicht wie das Cyanphenyl zersetzbare Cyanäthyl. Ich erinnere mich hier einer vor 20 Jahren gemachten Erfahrung, die mir jene Annahme zu unterstützen scheint. Zu wiederholten Malen fand ich bei den damals häufig vorgenommenen Darstellungen von Cyanäthyl, dass, als ich das Rohproduct zur Entfernung der stark riechenden Substanz mit mässig verdünnter Salzsäure schüttelte, meist nur ein Theil davon als ölige Flüssigkeit übrig blieb, zuweilen aber fast Alles in die salzsaure Lösung ging und hernach auch durch Kochsalz nicht mehr auszufällen war. Vermuthlich hat in diesem Falle der grösste Theil des Products aus wirklichem Cyanäthyl bestanden, welches, wie es scheint, die Eigenschaft besitzt, unter noch zu ermittelnden Umständen sich in das isomere Nitril zu verwandeln.

Vielleicht existirt neben dem Benzonitril und dem Cyanphenyl von obiger Zusammensetzung noch ein dritter isomerer Körper mit noch einmal so hohem Atomgewicht, nämlich das Diamin:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C}\\ C_6H_5\\ \overset{\prime\prime}{C}\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$$

wenn nicht jenes Cyanphenyl etwa selbst diese Verbindung ist. Darf man das Methenyldiphenyl-Diamin, abweichend von Hofmann's Auffassung, so zusammengesetzt betrachten, wie die in nachstehender Gleichung gegebene Formel ausspricht, so gewänne damit die von Hofmann beobachtete Zersetzung des Cyanphenyls in Methenyldiphenyl-Diamin und Ameisensäure die einfachste Erklärung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C}\\ C_6H_5\\ \overset{\prime\prime}{C}\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Cyanphenyl}} + 2H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C}\\ C_6H_5\\ H_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Methenyldiphenyl-Diamin}} + \underbrace{HCOOH}_{\text{Ameisensäure}}$$

Jene Umwandlung würde hiernach in einer Substitution des mit den Elementen von Wasser als Ameisensäure austretenden Kohlenstoffdoppelatoms durch 2 Atome Wasserstoff bestehen.

Nach Mendius gehen die Nitrile durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff unter Aufnahme von 4 Atomen desselben in correspondirende Amidbasen über. Es lässt sich erwarten, dass die isomeren wirklichen Cyanüre unter ähnlichen Verhältnissen methylirte Imidbasen liefern, im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{\overline{\overset{\prime\prime\prime}{(C_6H_5)C}}\}}_{\text{Benzonitril}} N + 4H = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overline{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}\overset{\prime}{C}}\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Benzylamin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C}\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Cyanphenyl}}N + 4H = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methyl-Phenylamin}}$$

Schliesslich möge hier noch die Bemerkung Platz finden, dass, wie ich glaube, noch ein dritter, resp. vierter, dem Cyanphenyl isomerer Körper existirt, nämlich die Verbindung des vierwerthigen, darin als Stammradical fungirenden Kohlenstoffs, von dessen Affini-

täten eine durch ein Atom Phenyl und die drei anderen durch das dreiwerthige Stickstoffatom gesättigt sind, was die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)\\ \overset{\prime\prime\prime}{N}\end{matrix}\right\}C$$ symbolisch ausdrücken soll.

Ich erwarte hier die Bemerkung zu hören, dieser Körper sei nichts anderes als Benzonitril, welches ebenfalls den vierwerthigen Kohlenstoff, den dreiwerthigen Stickstoff und das einwerthige Phenyl als nähere Bestandtheile enthält. Beide unterscheiden sich aber wesentlich dadurch, dass darin dieselben näheren Bestandtheile in verschiedener Verbindungsweise vorhanden sind. Letztere noch unbekannte Substanz ist eine Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs, das Benzonitril dagegen enthält Stickstoff als Stammradical. Ich werde meine Ansichten über die Bedeutung der Stammradicale in den chemischen Verbindungen in einer späteren Abhandlung darlegen.

XXX.

Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe.

Von H. Kolbe.

(Vortrag, gehalten bei Eröffnung des neuen chemischen Laboratoriums: 16. November 1868.)

In neuester Zeit haben die Chemiker ihr Augenmerk mit besonderer Vorliebe auf die Kohlenwasserstoffe gerichtet und ich erachte es deshalb für zeitgemäss, die Ideen über die chemische Constitution jener Verbindungen, welche ich in schwachen Umrissen darzulegen seither nur in meinen Vorlesungen Gelegenheit genommen habe, ausführlicher zu entwickeln. Dieselben sind wesentlich verschieden von den Anschauungen der Chemiker der sogenannten modernen Chemie, insbesondere von denen, welche Kekulé's Kettentheorie zu Grunde liegen.

Es ist nicht meine Absicht, letztere gleich hier eingehend kritisiren zu wollen; ich begnüge mich, um über die Bedeutung, welche ich ihr beilege, von vornherein keinen Zweifel aufkommen zu lassen, kurz und deutlich auszusprechen, dass ich die Kettentheorie gleich der bisherigen Typentheorie für eine ephemere Erscheinung unter den chemischen Hypothesen der Neuzeit und die Principien derselben für haltlos und irrig erachte, ohne damit in Abrede zu stellen, dass die Kettentheorie ingeniös erdacht, und wie die Erfahrung bestätigt, geeignet ist, jüngere Chemiker zu blenden.

Ich bin von jeher der Ansicht gewesen, wir müssen gerade bei solchen Fragen der Speculation enge Schranken ziehen, und ihr möglichst geringen Spielraum gestatten, dagegen zum Aufbau unserer Hypothesen thunlichst einen mit Thatsachen gut fundamentirten Boden wählen oder zu gewinnen streben.

Solch eine solide Grundlage für die chemische Speculation über die Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe besitzen wir längst, nur hat sie merkwürdiger Weise noch nicht die verdiente Verwerthung gefunden. Ich meine damit unsere Erfahrungen über die Constitution der organischen Ammoniake.

Durch die erschöpfenden Arbeiten Hofmann's ist über die chemische Constitution der organischen Ammoniake mehr Licht verbreitet, als wir zur Zeit über die einer anderen Körperclasse besitzen, und darum verdienen die auf jenem Gebiete gesammelten Erfahrungen stets in erster Linie zu Rathe gezogen zu werden, wo es sich um die Beurtheilung ähnlicher Verhältnisse bei anderen Verbindungen handelt. Ich selbst habe schon mehrfach davon Anwendung gemacht. So hat die bekannte Zusammensetzungsweise der Di- und Triamine und ihre Beziehungen zu den Monaminen bei mir zuerst die Idee von der Existenz analog zusammangesetzter Verbindungen aus der Classe der organischen Säuren erweckt und mir die Natur der Di- und Tricarbonsäuren gegenüber den Monocarbonsäuren klar gemacht. Auch würden schwerlich unsere heutigen Vorstellungen von der Constitution der Carbosulfonsäuren schon jetzt Platz gegriffen haben, wenn wir in den organischen Ammoniaken mit gemischtem Radical, nämlich denen, wo Stickstoff und Phosphor neben einander gleichwerthig fungiren, dazu nicht ein Vorbild besässen.

Sehen wir, ob und wie sich unsere Kenntnisse von den organischen Ammoniaken zur Erklärung der chemischen Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe mit Erfolg anwenden lassen. Ich meine, es liegt für uns zu diesem Versuche eine besondere Aufforderung noch darin, dass die typischen Repräsentanten zweier dieser

beiden Körperclassen, das Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, und das Grubengas: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ in ihrer Zusammensetzung augenfällige Aehnlichkeit haben.

Die organischen Ammoniake mit basischen Eigenschaften entstehen aus dem Ammoniak durch Austausch eines, zweier oder aller drei Wasserstoffatome desselben gegen Alkoholradicale. Es liegt von vornherein kein Grund vor gegen die Annahme, dass im Grubengase gleiche Substitutionen des Wasserstoffs durch Alkoholradicale geschehen können. Halten wir an dieser Idee fest und stellen wir uns vor, der Wasserstoff des Grubengases werde in gleicher Weise Atom für Atom durch Methyl vertreten. Die resultirenden Verbindungen correspondiren dem Mono-, Di- und Trimethylamin, und unterscheiden sich von diesen nur dadurch, dass sie, wie sich voraussehen lässt, indifferente Körper sind, und dass, weil ihr Stammradical, der Kohlenstoff, ein vierwerthiges Element ist, vom Grubengas ein derartiges Substitutionsproduct mehr existiren muss, als vom Ammoniak mit dem dreiwerthigen Stammradical Stickstoff. Zur Vereinfachung der Benennung solcher Abkömmlinge des Grubengases wähle ich für letzteres, statt der Bezeichnung Methol, welche ich früher dafür gebraucht habe, den aus mehreren Gründen passenderen Namen „Carbol“, und bediene mich fortan des Wortes Carbole zur Benennung seiner Derivate.

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Ammoniak | $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ Carbol

$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Methylamin | $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ Methylcarbol

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ Dimethylamin | $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ Dimethylcarbol

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$ Trimethylamin | $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}C$ Trimethylcarbol

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\} C \text{ Tetramethylcarbol}$$

Die weitere Annahme, dass hier wie in den secundären und tertiären Aminen gleichzeitig verschiedene Alkoholradicale als Substitute des Wasserstoffs neben einander fungiren können, ist wohl unbedenklich.

Jene Hypothese stellt consequenter Weise das Vorhandensein zahlreicher Isomerien in Aussicht, ähnlich denen, die wir bei den organischen Ammoniaken beobachten. Das Tetramethylcarbol hat die empirische Zusammensetzung des Amylwasserstoffs: C_5H_{12}. Von den nach dieser Formel zusammengesetzten Monocarbolen, welche normale (primäre) Alkoholradicale enthalten, sind folgende fünf isomere Körper denkbar (so lange wir annehmen, dass es für die Natur der Verbindung gleichgültig ist, welches der vier Wasserstoffatome des Grubengases durch das eine oder andere Alkoholradical substituirt ist).

$$\underbrace{\left.\begin{array}{c} C_4H_9 \\ H \\ H \\ H \end{array}\right\} C}_{\text{Butylcarbol (normaler Amylwasserstoff)}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{c} C_3H_7 \\ CH_3 \\ H \\ H \end{array}\right\} C}_{\text{Propyl-Methylcarbol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \\ H \end{array}\right\} C}_{\text{Diäthylcarbol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{c} C_2H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{array}\right\} C}_{\text{Aethyl-Dimethylcarbol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\} C}_{\text{Tetramethylcarbol}}$$

Da nun aber neben dem Butyl: $C_4H_9 = \left.\begin{array}{c} C_3H_7 \\ H_2 \end{array}\right\} C$, noch ein secundäres und tertiäres isomeres Alkoholradical von der Zusammensetzung $\left.\begin{array}{c} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \end{array}\right\} C$ und $\left.\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\} C$ existirt, und es in gleicher Weise zwei isomere Propyle giebt, nämlich: $\left.\begin{array}{c} C_2H_5 \\ H \\ H \end{array}\right\} C$ und $\left.\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{array}\right\} C$, so haben wir nicht weniger als im Ganzen acht isomere Monocarbole von der Zusammensetzung C_5H_{12}.

Ich gebrauche das Wort „Monocarbole" zur genaueren Präcisirung und mit Bezug auf die mögliche Existenz von den Di- und Triaminen correspondirenden Di- und Tricarbolen, welche ich hernach besprechen werde. Es sei hier vorläufig nur bemerkt, dass neben jenen acht Monocarbolen von der Zusammensetzung C_5H_{12} noch fünf isomere Verbindungen aus der Reihe der Dicarbole, und zwei aus der Reihe der Tricarbole möglich sind, so dass die Zahl der isomeren Verbindungen jener Zusammensetzung sich im Ganzen auf fünfzehn beläuft.

Den organischen Amiden entsprechende Carbole, welche ein oder mehrere Atome Wasserstoff des Grubengases durch Säureradicale ersetzt enthalten, sind zur Zeit mit Sicherheit noch nicht bekannt. Ich habe zwar einige derselben bereits früher signalisirt (Zeitschrift für Chemie 1867, Seite 638), aber dabei der Möglichkeit gedacht, dass die dort besprochenen Verbindungen:

$$\text{Acetyläthylcarbol, } \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} C, \text{ und Acetyldiäthylcarbol, } \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} C,$$

bei ihrer Bildung sich zu den isomeren Acetonen $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} CO$ und

$\left.\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \\ C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} CO$ umgesetzt haben könnten.

Dass solche, Säureradicale enthaltende Substitutionsproducte des Grubengases existiren und darstellbar sind, halte ich für unzweifelhaft gewiss. Sobald eine einfache Methode aufgefunden sein wird, sie aus dem Grubengase ebenso leicht darzustellen, wie die organischen Amide aus dem Ammoniak entstehen, wird diese Körperclasse in unserem chemischen System zahlreich vertreten sein.

Obige Vergleichung der organischen Carbole mit den organischen Ammoniaken fordert, wie ich zuvor angedeutet habe, noch nach einer anderen Seite hin zur Aufsuchung von Analogien auf. Hofmann hat uns gelehrt, dass wenn zwei- oder dreiwerthige Radicale in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintreten, dies in der Weise geschieht, dass zwei resp. drei Atome Ammoniak sich an der Reaction betheiligen, und dass dann Di- und Triamine entstehen.

Ist nicht zu erwarten, dass analog zusammengesetzte Di- und

Tricarbole existiren, deren einfachste Repräsentanten die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(CH_2)'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} C_2$ und $\left.\begin{matrix}(CH)''' \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3$ haben?

Von den zahlreichen Kohlenwasserstoffen, die wir kennen, haben gewiss viele eine solche Zusammensetzung, nur hat man sie von diesem Gesichtspunkte aus bisher noch nicht betrachtet.

Ich habe vorhin erwähnt, dass verschiedene unter sich isomere Dicarbole von der Zusammensetzung C_5H_{12} denkbar sind, und führe hier die Constitutionsformeln von vier derselben auf:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_6 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Propylen-Dicarbol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_4 \\ H, CH_3 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Aethylen-Methyl-Dicarbol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2 \\ H, C_2H_5 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Methylen-Aethyl-Dicarbol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2 \\ CH_3, CH_3 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Methylen-Dimethyl-Dicarbol}}$$

Da zwei isomere Propylene existiren, nämlich die Verbindungen: $\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\} C$ und $\left.\begin{matrix}CH_2 \\ CH_3\end{matrix}\right\} C$, so muss es auch zwei Propylendicarbole geben, so dass also fünf Dicarbole von der Zusammensetzung C_5H_{12} möglich sind.

Von isomeren Tricarbolen ist ausser der Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_2H_3 \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3$ noch die andere: $\left.\begin{matrix}CH \\ H_2, CH_3 \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3$ denkbar.

Es ist eigentlich nicht meine Absicht, hier alle möglichen Fälle von Isomerie für den Kohlenwasserstoff C_5H_{12} zu notiren, es kommt mir hauptsächlich darauf an, zu zeigen, dass wir uns bei solchen Verbindungen vorkommende zahlreiche Isomerien leicht erklären können, wenn wir die Erfahrungen, welche wir bei den organischen Ammoniaken gesammelt haben, auf die organischen Carbole anwenden.

Ich wähle hier ein anderes Beispiel als Beleg für die Anwendbarkeit jenes Princips. Das Terpentinöl und die grosse Zahl isomerer ätherischer Oele gehören, wie mir scheinen will, zur Classe der Dicarbole, einige sind vielleicht Tricarbole.

Untersuchen wir, wie viele isomere Dicarbole von der Zusammensetzung des Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ existiren können, so finden wir schnell der Möglichkeiten noch viel mehr als solche Verbindungen zur Zeit bekannt sind. Ich führe hier nur einige rationelle Formeln auf, welche die chemische Constitution ebenso vieler isomerer Kohlenwasserstoffe symbolisch ausdrücken. Ihre Zahl lässt sich leicht vervielfachen, wenn man sich der Mühe unterzieht, die einzelnen Radicale aufzulösen, oder mehrere derselben zusammenzulegen.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} C_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ C_3H_6 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ C_2H_4 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C_2$$

Gesetzt die Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ C_2H_4 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C_2$ sei der richtige Ausdruck für die rationelle Zusammensetzung des Terpentinöls, so würde man das Terpin: $C_{10}H_{20}O_2$ als eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ C_2H_4 \\ HO, CH_3 \\ HO, CH_3 \end{matrix}\right\} C_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ C_2H_4 \\ CH_3, CH_3 \\ HO, HO \end{matrix}\right\} C_2$$

betrachten können. Eine eben so einfache Erklärung erfährt der Vorgang bei der Bildung der beiden chlorwasserstoffsauren Verbindungen des Terpentinöls durch die Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ C_2H_4 \\ CH_2 \\ H, C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} C_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ C_2H_4 \\ H, C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \\ H, C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} C_2$$

Es ist denkbar, dass das verschiedene Verhalten der Terpentinöle gegen das polarisirte Licht von kleinen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung im Sinne obiger fünf Formeln herrührt.

Die beiden Campherarten, welche man schon längst zu dem Terpentinöl in systematischen Zusammenhang gebracht hat und noch

viele andere Verbindungen, welche durchzugehen mich hier zu weit führen würde, enthalten sehr wahrscheinlich als nähere Radicale auch Dicarbole obiger Art.

Bei weiterem Nachdenken über diesen Gegenstand ist mir klar geworden und hat sich mir zugleich von zwei Seiten her die Ueberzeugung aufgedrängt, dass der jetzt so viel untersuchte und besprochene Körper, das Benzol, ebenfalls zu den Polycarbolen gehört. Einerseits war es die interessante von Berthelot beobachtete Bildung desselben aus Acetylen durch Umsetzung seiner näheren Bestandtheile uhd seine Beziehungen zum anolog zusammengesetzten Mesitylen, wie auch der Umstand, dass im Benzol drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale besonders leicht ersetzbar sind, andererseits war es die Wahrnehmung, dass wenn wir uns in dem Tricarbol von einfachster Zusammensetzung, nämlich $\left.\begin{matrix}CH\\ H_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}C_3$, 6 Atome Wasserstoff durch zwei weitere Atome Methin: $2 \times CH$ ersetzt denken, ein Tricarbol resultirt von der Zusammensetzung des Benzols, was mich vermuthen liess, dass die Formel: $\left.\begin{matrix}CH\\ CH\\ CH\\ H_3\end{matrix}\right\}C_3$ der rationelle Ausdruck für die chemische Constitution des Benzols sei.

Sehen wir, wie weit die Bildungsweise und das chemische Verhalten des Benzols, sowie seine zahlreichen Beziehungen zu anderen Körpern mit dieser Hypothese im Einklange stehen.

Berthelot nennt das Benzol Triacetylen, weil es aus dem Acetylen durch Verdreifachung seines Moleküls entsteht. Diese Verdreifachung ist von einer Aenderung der Werthigkeit der beiden Kohlenstoffatome des Acetylens begleitet. Das Acetylen ist die Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffs mit einem Atom Wasserstoff und einem Atom der einwerthigen Gruppe $(\overset{II}{C}H)'$, welche letztere isomer ist mit dem dreiwerthigen Methin $(\overset{IV}{C}H)'''$. Im Augenblicke, wo drei Atome Acetylen sich zu einem einzigen Molekül zusammenlegen, wandelt sich in jedem derselben der zuvor zweiwerthige Kohlenstoff in vierwerthigen Kohlenstoff um, so dass aus $3 \times \left.\begin{matrix}(\overset{II}{C}H)'\\ H\end{matrix}\right\}\overset{II}{C}$ die isomere Gruppe

$$3 \times \left.\begin{matrix} \overset{IV}{(CH)'''} \\ H \end{matrix}\right\} \overset{IV}{C} = \left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3$$

hervorgeht.

Die Bildung des Benzols aus Benzoësäure ist nicht minder leicht verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass das in der Benzoësäure vorhandene Phenyl ein Atom Wasserstoff weniger enthält als das Benzol, und wenn wir für dieses einwerthige Radical die rationelle Formel: $\left(\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3\right)'$ adoptiren. Die Benzoësäure hat die rationelle Zusammensetzung: $\left(\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3\right)'$ [CO] OH. Will man in gleicher Weise die Formeln des Benzoësäurealdehyds und Benzoësäurealkohols detaillirt ausschreiben, so nehmen dieselben folgende Gestalt an:

$$\text{Benzoësäure-Aldehyd: } C_7H_6O = \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3\right)' \\ H \end{matrix}\right\} [CO]$$

$$\text{Benzoësäure-Alkohol: } C_7H_8O = \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3\right)' \\ H_2 \end{matrix}\right\} COH$$

Gegen obige Formel der Benzoësäure höre ich den Einwand erheben, dass es rationeller sei, diese Säure analog dem Benzol als ein Tricarbol anzusehen, und als Benzol zu betrachten, dessen eines typische Wasserstoffatom durch Carboxyl vertreten ist, was folgende Formel ausdrücken würde:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H, H, COOH \end{matrix}\right\} C_3$$

Obgleich ich an und für sich die Möglichkeit einer solchen Zusammensetzungsweise nicht bestreite, so glaube ich doch bestimmt, dass die Benzoësäure anders und zwar so constituirt ist, wie ich es durch obige andere Formel ausgedrückt habe, dass sie nämlich nicht als ein substituirtes Tricarbol zu betrachten ist, sondern als eine Ver-

bindung des Kohlensäureradicals: CO einerseits mit dem einwerthigen Phenyl, andererseits mit der Gruppe OH, oder wenn man will als Kohlensäure, worin die Hälfte des extraradicalen Sauerstoffs durch Phenyl vertreten ist.

Ich höre ferner hier Manche sagen, zwischen beiden Auffassungen sei kein Unterschied. Dieser Ansicht sind diejenigen, welche bei den Untersuchungen über die chemische Constitution der Körper hauptsächlich und fast ausschliesslich die sogenannte Bindung der Atome berücksichtigen. Wenn man aber, was ich für unumgänglich nothwendig erachte, um bei den chemischen Speculationen über die Natur der organischen Verbindungen nicht auf Irrwege zu gerathen, den Grundsatz in den Vordergrund stellt, dass die organischen Verbindungen die nämlichen Stammradicale enthalten, wie die unorganischen Stoffe, und dass jene immer auf diese zurückzuführen sind, so wird man verstehen, dass die Benzoësäure, welche dasselbe Stammradical hat wie die Kohlensäure, d. h. die Phenylkohlensäure, ein anderer Körper ist, als ein isomeres Tricarbol, d. h. als jenes Trimethincarboxyl-Tricarbol.

Wollte man die Benzoësäure als carboxylirtes Trimethin-Tricarbol auffassen, so würde man diese Betrachtungsweise selbstverständlich auch auf das Bittermandelöl und den Benzoësäure-Alkohol ausdehnen müssen, für jenes Aldehyd also die Formel:

$$\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\H,H,COH\end{array}\right\}C_3$$

und für den Benzoëalkohol die Formel:

$$\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\H,H,COH_3\end{array}\right\}C_3$$

als die ihre Constitution bezeichnenden rationellen Ausdrücke wählen müssen, d. h. das Bittermandelöl würde Formyl-Trimethin-Tricarbol und sein Alkohol als Oxmethyl-Trimethin-Tricarbol aufzufassen sein, eine Betrachtungsweise, welche in dem Verhalten beider Körper keine ausgiebige Unterstützung findet.

Von den zahlreichen Substitutionsproducten der Benzoësäure will ich hier nur einige der wichtigeren aufführen, um darzuthun, dass ihre Zusammensetzung meiner Interpretation des Benzols und Phenyls keine Schwierigkeiten bereitet. Ich begnüge mich der Kürze halber mit der Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln:

Chlorbenzoësäure . . . . . . $\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CCl\\H_2\end{array}\right\}C_3[CO]OH$

Isochlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure) $\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ H \\ Cl \end{array}\right\} C_3[CO]OH$?

Oxybenzoësäure . . . . $\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ C(HO) \\ H_2 \end{array}\right\} C_3[CO]OH$

Salicylsäure . . . . $\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ HO \\ H \end{array}\right\} C_3[CO]OH$

Zimmtsäure . . . . $\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ C_2H_3 \\ H \end{array}\right\} C_3[CO]OH$

Anissäure . . . . $\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ CH_3O \\ H \end{array}\right\} C_3[CO]OH$

Hippursäure . . . . $\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ C_2H_4NO \\ H \end{array}\right\} C_3[CO]OH$

Diazobenzoësäure . . . . $\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ N_2 \end{array}\right\} C_3[CO]OH$

Ich lasse es dahin gestellt sein, welche der beiden ersten Formeln der Chlorbenzoësäure und der Chlorsalylsäure zukommen, und ebenso, ob die dritte oder vierte Formel die Zusammensetzung der Oxybenzoësäure resp. Salicylsäure repräsentirt, jene Formeln sollen nur ausweisen, dass verschiedene Verbindungen resultiren, je nachdem die beiden typischen Wasserstoffatome des Phenyls oder eins der in den drei Atomen Methin enthaltenen Wasserstoffatome substituirt worden ist. Sollte es sich bestätigen, dass auch die beiden typischen Wasserstoffatome unter sich nicht gleichwerthig sind, so

würde hiermit die Isomerie der dritten Oxysäure, nämlich der Paraoxybenzoësäure, gleichfalls eine befriedigende Erklärung finden.

Ich bin eben nicht im Stande, mit obiger Hypothese gleich Alles erklären zu können, wie es die Kettentheorie vermag, und wie man auch für Alles ohne Mühe Erklärungen findet, wenn man die sogenannte Bindung der Atome allein berücksichtigt. Mir scheint es aber nicht eine Schwäche, sondern bis zu einem gewissen Grade der Vorzug einer Hypothese zu sein, wenn sie noch der Erweiterung fähig ist und deshalb etwas zu erklären übrig lässt. Die Natur ist so vielseitig, die Naturerscheinungen sind so mannigfache, und die Ursachen derselben mit so dichtem Schleier überzogen, dass es wiederholter Versuche, zahlreicher Hände und angestrengter Arbeit bedarf, diesen Schleier nach und nach ein Weniges zu heben. Und wie oft entfällt derselbe durch den Anstoss einer neuen Beobachtung wieder unseren Händen, wenn wir eben einen Blick dahinter gethan zu haben glauben. Jeder Erklärungsversuch und jede Hypothese, welche in dieser Richtung zu viel verspricht, erweckt von vornherein Misstrauen. Es kommt nicht darauf an, dass man Alles erklärt, sondern wie man interpretirt.

Ist das Benzol Trimethincarbol, so werden voraussichtlich zwei isomere Phenole von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ C(HO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H, H, HO \end{matrix}\right\} C_3$$

existiren.

Das Phenol ist, wie jetzt wohl allseitig anerkannt wird, kein eigentlicher Alkohol, und es ist sowohl die Möglichkeit der Existenz des isomeren wirklichen Alkohols wie der zugehörenden Säure (der Benzensäure) angezweifelt worden. Ich selbst habe bislang die Existenz einer der Benzoësäure homologen Benzensäure für möglich gehalten, habe jedoch jetzt meine Ansicht reformirt. Denn ein dem Benzol homologes Tricarbol von der Zusammensetzung C_5H_4 ist nicht denkbar, ebensowenig ein dem Phenyl: $\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3$, wirklich homologes Radical: C_5H_3. Ich will damit übrigens nicht gesagt haben, dass es überhaupt keine Säure von der Zusammensetzung: $C_6H_4O_2 = (C_5H_3)[CO]OH$ gebe.

Ich kann mir denken, dass ein Monocarbol von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_4 H_3)''' \\ H\end{matrix}\right\} C$ existirt, welches zu der Säure $C_8 H_4 O_2 =$ $(C_4 H_3)''' C[CO]OH$ in gleicher Beziehung steht, wie das Grubengas zur Essigsäure und das Benzol zur Benzoësäure.

Die Bildung der durch nascirenden Wasserstoff aus der Benzoësäure hervorgehenden Benzoleïnsäure, welche vier Atome Wasserstoff mehr enthält, als jene, ist leicht zu erklären durch die Annahme, dass eins der drei Methinatome im Radical der Benzoësäure sich mit zwei Atomen Wasserstoff verbindet und damit in Methyl übergeht, welchem dann noch zwei andere Wasserstoffatome sich zugesellen. Die Zusammensetzung der Benzoleïnsäure ist demnach durch folgende Formel auszudrücken:

$$\text{Benzoleïnsäure} = \left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ H, H, CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3 [CO]OH$$

Wenn dieser Vorgang bei weiter gehender Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs sich mit dem zweiten Atom Methin wiederholt, so wird eine Säure von der empirischen Zusammensetzung der Oenanthylsäure entstehen, nämlich:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ H, H, CH_3 \\ H, H, CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3 [CO]OH$$

Wenn aber die Action des Wasserstoffs noch weiter sich auch auf das dritte Atom Methin erstreckte, so würde dies nothwendiger Weise ein Auseinanderfallen der Gruppe $\left.\begin{matrix} H, H, CH_3 \\ H, H, CH_3 \\ H, H, CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3$ zur Folge haben.

Wenn wir das Benzol als Trimethintricarbol betrachten, so müssen wir selbstverständlich den Kohlenwasserstoffen, welche als Homologe des Benzols gelten, dem Toluol und den verschiedenen unter sich isomeren Xylolen resp. Cumolen und Cymolen, über deren Bildung und Beziehungen zum Benzol Fittig durch seine zahlreichen höchst schätzbaren Untersuchungen neues Licht verbreitet hat, eine analoge Constitution zuerkennen. In der That gewährt jene Hypothese nicht nur den von Fittig und anderen Chemikern auf diesem Gebiete gemachten Beobachtungen die einfachste Interpretation, sondern sie prognosticirt die Existenz noch einer grossen

Zahl isomerer Kohlenwasserstoffe, deren Auffindung künftigen Untersuchungen vorbehalten ist.

Durch Einführung von Methyl an die Stelle von Wasserstoff im Benzol entsteht, wie Fittig nachgewiesen hat, Methylbenzol, welches unter dem Einfluss oxydirender Körper Benzoësäure liefert, und mit dem aus dem Steinkohlentheeröl gewonnenen Toluol identisch ist.

Nehmen wir an, dass im Benzol die drei Atome Methin einerseits, und die drei typischen Wasserstoffatome andererseits je unter sich gleichwerthig sind, so müssen meiner Hypothese gemäss zwei verschiedene Toluole existiren, von denen das eine die mit dem Benzol wirklich homologe, das andere eine isologe Verbindung ist. Ich betrachte als dem Benzol wirklich homologes Toluol den Kohlenwasserstoff, welcher die gleiche Anzahl typischer Wasserstoffatome besitzt, wie jenes, in dem Sinne, wie man den Aethylalkohol und das Aethylamin als die eigentlichen Homologe des Methylalkohols resp. Methylamins ansieht, gegenüber den isomeren isologen Verbindungen, dem Dimethylcarbinol und Dimethylamin, welche eins der typischen Wasserstoffatome des Methylalkohols und Methylamins durch ein Alkoholradical substituirt enthalten.

Das dem Benzol wirklich homologe Toluol ist das Aethin-Dimethin-Tricarbol, d. h. Trimethintricarbol, welches an Stelle eines der drei Atome Methin das ebenfalls dreiwerthige Aethin enthält:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Benzol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Toluol}}$$

Damit isomer ist das mit dem Benzol isologe Methylbenzol, welches Fittig aus dem Benzol künstlich dargestellt hat, und welches sich leicht zu Benzoësäure oxydiren lässt, von der rationellen Zusammensetzung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H, H, CH_3 \end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Isotoluol}}$$

Der Oxydationsprocess dieses Isotoluols zu Benzoësäure verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H, H, CH_3 \end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Isotoluol}} + O_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3 [CO]OH}_{\text{Benzoësäure}} + H_2O$$

Es lässt sich voraussehen, dass jenes erste dem Benzol homologe Toluol, wenn überhaupt, dann jedenfalls viel schwieriger zu oxydiren ist, als das Isotoluol. Ob dieses Oxydationsproduct Benzoësäure ist, oder ein damit isomerer Kohlenwasserstoff, welcher Carboxyl an Stelle des im dreiwerthigen Aethin: $(CH_3C)'''$ vorhandenen Methyls enthält, d. i.

$$\left.\begin{matrix}(C, COOH)''' \\ CH \\ CH \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3 = C_7H_6O_2$$

wage ich jetzt nicht zu entscheiden.

Die so zusammengesetzte Verbindung steht in entfernter Beziehung zur Mellithsäure, welche sich als Trimesinsäure betrachten lässt, dessen dreiwerthiges Trimethin-Tricarbol jedes der drei Wasserstoffatome durch Carboxyl vertreten enthält:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH \\ CH \\ CH\end{matrix}\right\} C_3 \begin{bmatrix}CO \\ CO \\ CO\end{bmatrix} \begin{matrix}OH \\ OH \\ OH\end{matrix}}_{\text{Trimesinsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C(COOH) \\ C(COOH) \\ C(COOH)\end{matrix}\right\} C_3 \begin{bmatrix}CO \\ CO \\ CO\end{bmatrix} \begin{matrix}OH \\ OH \\ OH\end{matrix}}_{\text{Mellithsäure}}$$

oder, was vielleicht richtiger ist, als Benzol, worin sämmtliche Wasserstoffatome durch Carboxylatome substituirt sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH \\ CH \\ CH \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Benzol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C(COOH) \\ C(COOH) \\ C(COOH) \\ (COOH)_3\end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Mellithsäure}}$$

Während obige Hypothese von der Constitution des Benzols die Existenz zweier Toluole wahrscheinlich macht, lässt sie voraussehen, dass nicht weniger als fünf isomere Xylole und selbstverständlich eine noch viel grössere Anzahl von Cumolen resp. Cymolen darstellbar sind, deren mehrere wir bereits kennen.

Nachstehende Formeln drücken, meine ich, die fünf möglichen Fälle jener Isomerien so deutlich aus, dass sie keiner weiteren Interpretation bedürfen.

Xylole $= C_8H_{10}$

I.	II.	III.	IV.	V.
$\left.\begin{matrix}C_3H_5 \\ CH \\ CH \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ CH \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3 \\ CH \\ CH \\ H, H, CH_3\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}CH \\ CH \\ CH \\ H, H, C_2H_5\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}CH \\ CH \\ CH \\ H, (CH_3)_2\end{matrix}\right\} C_3$

In gleicher Weise beschränke ich mich auf nachfolgende Zusammenstellung von Formeln, um darzulegen, dass die beiden isomeren Toluole nicht weniger als sechs isomere Monochlorsubstitutionsproducte geben können:

$$\left.\begin{array}{r} C_2(H_2Cl) \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{array}\right\} C_3 \quad \left.\begin{array}{r} C_2H_3 \\ CH \\ CCl \\ H_3 \end{array}\right\} C_3 \quad \left.\begin{array}{r} C_2H_3 \\ CH \\ CH \\ H, H, Cl \end{array}\right\} C_3 \quad \left.\begin{array}{r} CCl \\ CH \\ CH \\ H, H, CH_3 \end{array}\right\} C_3 \quad \left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ H, Cl, CH_3 \end{array}\right\} C_3$$

$$\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ H, H, C_2(H_2Cl) \end{array}\right\} C_3 \text{ oder } \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ H_2 \end{array}\right\} C \\ H_2 \end{array}\right\} CCl$$

Letztere Verbindung wird als Benzylchlorid anzusprechen sein.

Durch Substitution dreier Wasserstoffatome des Benzols durch eben so viele Atome Methyl entsteht das mit dem Cumol isomere Trimethylbenzol, welches von Fittig aus Toluol und Xylol dargestellt ist. Es scheint mir unzweifelhaft, dass dasjenige trimethylirte Benzol, welches die drei Methylatome an Stelle der drei typischen Wasserstoffatome enthält, die mit dem Mesitylen wirklich identische Verbindung ist. — Die Bildung des Mesitylens aus Aceton ist sehr einfach interpretirt, wenn man annimmt, dass eins der beiden Methylatome des Acetons: $\left.\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\} CO$ zwei Atome Wasserstoff an das Doppelatom Sauerstoff abgiebt, und dass drei Atome des resultirenden Products von der Zusammensetzung $\left.\begin{array}{c} (CH)''' \\ CH_3 \end{array}\right\} C$ sich zusammenfügen, um das Tricarbol: $\left.\begin{array}{c} (CH)_3 \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} C_3$, d. i. Mesitylen zu bilden.

Von den mit dem Mesitylen isomeren Cumolen ist eine grosse Anzahl denkbar, z. B. Verbindungen von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{r} C_2H_3 \\ CH \\ CH \\ H, CH_3, CH_3 \end{array}\right\} C_3 \quad \left.\begin{array}{r} C_3H_5 \\ CH \\ CH \\ H, H, CH_3 \end{array}\right\} C_4 \quad \left.\begin{array}{r} C_4H_7 \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{array}\right\} C_3 .$$

$$\left.\begin{array}{r} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} C_3 \quad \left.\begin{array}{r} C_3H_5 \\ C_2H_3 \\ CH \\ H_3 \end{array}\right\} C_3 \quad \text{u. s. f.}$$

Wahrscheinlich sind im Steinkohlentheeröl neben dem Mesitylen viele dieser isomeren Cumole zugleich vorhanden, welche sich sehr schwer trennen und isoliren lassen dürften.

Die Beziehungen der drei unmittelbaren Oxydationsproducte des Mesitylens, nämlich der Mesitylensäure, Uvitinsäure und Trimesinsäure zu jenem selbst und zum Benzol erhellen aus folgenden Formeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH)_3\\ CH_3, CH_3, CH_3\end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Mesitylen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH)_3\\ CH_3, CH_3\end{matrix}\right\} C_3' [CO] OH}_{\text{Mesitylensäure}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH)_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} C_3'' \begin{bmatrix}CO\\ CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}}_{\text{Uvitinsäure}} \qquad \underbrace{(CH)_3\, C_3''' \begin{bmatrix}CO\\ CO\\ CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix}}_{\text{Trimesinsäure}}$$

Das dem Mesitylen auch seiner Bildung nach nahe verwandte Phoron: $C_9 H_{14} O$, lässt sich als Tricarbol ansehen, welches nur zwei Atome Methin, dafür aber vier Atome Methyl und ein Doppelatom Sauerstoff enthält: $\left.\begin{matrix}CH\\ CH\\ CH_3, O\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\} C_3$. Es entsteht zugleich mit dem Mesityloxyd aus den durch Behandlung des Acetons mit Salzsäuregas hervorgehenden Verbindungen beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, und ist jedenfalls secundäres Zersetzungsproduct. Die primäre Substanz, deren Bildung aus Aceton und Salzsäure sich leicht erklärt, besitzt wahrscheinlich an Stelle des Sauerstoffdoppelatoms zwei Atome Chlor, und ist vermuthlich nach der Formel: $\left.\begin{matrix}CH\\ CH\\ CH_3, Cl_2\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\} C_3$ zusammengesetzt. Diese nämliche Verbindung entsteht wahrscheinlich auch zuerst, wenn man auf Phoron Fünffach-Chlorphosphor einwirken lässt, und wandelt sich durch einen weiteren Zersetzungsprocess unter Ausgabe von Salzsäure in Chlorphoryl um:

$$\left.\begin{matrix}CH\\ CH\\ CH_2, Cl\\ (CH_3)_3\end{matrix}\right\} C_3 = C_9 H_{13} Cl.$$

Das Mesityloxyd: $C_6 H_{10} O$, und die primäre Verbindung $C_6 H_{10} Cl_2$, woraus jenes bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge hervorgeht, deriviren von zwei Atomen Aceton. Ich erachte sie nach folgenden rationellen Formeln zusammengesetzt:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3, CH_3 \\ Cl_2 \end{array}\right\} C_3}_{\text{Mesitylchlorid}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3, CH_3 \\ O \end{array}\right\} C_3}_{\text{Mesityloxyd}}$$

und denke mir, dass bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Aceton ein Atom des letzteren unter Wasserbildung in die Gruppe $\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\} C$ umgewandelt wird, während in einem zweiten Atome Aceton einfacher Austausch des Sauerstoffs gegen zwei Atome Chlor erfolgt, und dass die beiden Producte sich im Augenblicke der Entstehung zu Mesitylchlorid einfach vereinigen:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\} C + \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\} CCl_2 = \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3, CH_3 \\ Cl_2 \end{array}\right\} C_3 \quad .$$

Dasselbe Chlorid wird nach **Baeyer** aus dem Mesityloxyd regenerirt, wenn man letzteres mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt. Die aus diesem Chlorid durch Erhitzen mit Kalk entstehende Chlorverbindung: C_6H_9Cl scheint mir ein Dicarbol von folgender Zusammensetzung zu sein:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3, Cl \end{array}\right\} C_3 \text{ oder } \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2 \\ C\left\{\begin{array}{l} H_2 \\ Cl \end{array}\right\}, H \end{array}\right\} C_3$$

Baeyer hat gezeigt, dass das Mesityloxyd bei Behandlung mit Natriumamalgam Wasserstoff aufnimmt, und vermuthet, dass dabei zuerst Mesitalkohol: $C_6H_{12}O$, gebildet wird, welcher sich dann weiter in Mesitäther $(C_6H_{11})_2O$ umwandelt. Der Mesitalkohol genannte Körper lässt sich nach der Formel: $\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3, CH_3 \\ H, HO \end{array}\right\} C_3$ zusammengesetzt betrachten. Der Zusammensetzung des Mesitäthers entspricht die Formel:

$$\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3, CH_3 \\ H \end{array}\right\} C_3' \end{array}\right\} O \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3, CH_3 \\ H \end{array}\right\} C_3' \end{array}\right.$$

Das dem Benzol hinsichtlich seiner Bildungsweise wie auch in seinem chemischen Verhalten so nahe verwandte Naphtalin gehört jedenfalls auch zur Classe der Tricarbole, doch mag ich zur Zeit

eine bestimmte Ansicht über seine chemische Constitution nicht äussern. Es lässt sich etwa als Benzol auffassen, welches an Stelle der drei typischen Wasserstoffatome das dreiwerthige Radical: C_4H_3 oder an Stelle zweier Wasserstoffatome das zweiwerthige Radical C_4H_4 besitzt; wie jedoch der eine oder andere dieser substituirenden Kohlenwasserstoffe constituirt ist, darüber wage ich kein Urtheil auszusprechen.

Ebenso lasse ich vorerst noch die Frage unerörtert, wie das Chloranil constituirt sei, wenngleich es nicht schwer ist, seine Beziehungen zum Phenol durch eine analoge Formel, z. B. $\left.\begin{matrix} CCl \\ CCl \\ O(ClO) \\ Cl, O \end{matrix}\right\} C_3$ symbolisch auszudrücken.

Neben den organischen Kohlenwasserstoffen, welche vom Grubengas deriviren, existirt noch eine zweite Reihe derselben mit dem zweiwerthigen Kohlenstoff als Grundradical, welche sich als Abkömmlinge des Methylens darstellen. Wennschon letzteres noch nicht dargestellt ist, so erleidet seine Existenz doch keinen Zweifel, auch hoffe ich, dieses Gas in der Kürze durch Elektrolyse der Malonsäure zu erhalten.

Zu dem Methylen würde der hypothetische Kohlenwasserstoff CH als einwerthiges Radical in derselben Beziehung stehen, wie das Methyl zum Grubengase. Denken wir uns eine Verbindung, worin das einwerthige Radical CH die Stelle vom Methyl der Essigsäure einnimmt, so haben wir eine Säure von der Zusammensetzung:

$$(HC)'[CO]OH = C_2H_2O_2$$

Dieselbe würde das Anfangsglied der Acrylsäurereihe sein. Es lässt sich erwarten, dass sie beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlensäure und Methylen zerfällt. Die Acrylsäure selbst ist als methylirtes Substitutionsproduct dieser Säure aufzufassen im Sinne folgender Formel:

$$(H_3C\,C)'[CO]OH = C_3H_4O_2$$

Bis jetzt ist meines Wissens noch nicht bekannt, und vielleicht auch noch nicht versucht, wie Acrylsäure sich gegen Natronkalk in höherer Temperatur verhält. Voraussichtlich wird sie sich in Kohlensäure und Aethylen spalten.

Wie in der Acrylsäure Methyl an Stelle des Wasserstoffatoms des einwerthigen Radicals fungirt, so kann dasselbe Wasserstoffatom auch durch das einwerthige CH selbst substituirt werden; es resultirt dann die noch unbekannte, jedenfalls darstellbare Säure von der Zusammensetzung:

$$(HCC)'[CO]OH = C_3HOOH = C_3H_2O_2,$$

welche beim Erhitzen mit Natronkalk voraussichtlich Acetylen: $\left.\begin{matrix}HC\\H\end{matrix}\right\}C$ liefert: $(HCC)'[CO]OH = \left.\begin{matrix}HC\\H\end{matrix}\right\}C + CO_2$.

Sobald wir uns mit der Vorstellung vertraut gemacht haben, dass nicht nur Methyl und die anderen einwerthigen Alkoholradicale, welche den vierwerthigen Kohlenstoff als Stammradical enthalten, den Wasserstoff in den einfachen unorganischen Verbindungen (Methylen, Grubengas, Ammoniak etc.) ersetzen, sondern dass auch das gleichfalls einwerthige Carbyl [1]) CH (mit dem zweiwerthigen Kohlenstoff als Grundradical) nebst den homologen und analog zusammengesetzten Radicalen, dieselbe Rolle übernehmen kann, und wir diesen Gesichtspunkt weiter untersuchen, so eröffnet sich unserem Blick eine reiche Fundgrube theils neuer chemischer Verbindungen, theils sehr einfacher Erklärungen von der Constitution schon bekannter Körper.

Wir erkennen sofort, um gleich an die eben erwähnte Acrylsäure anzuknüpfen, die Möglichkeit der Existenz zweier Acrylsäuren. In der einen ist das einwerthige Radical: $(H_3C)C'$, in der anderen das Radical $\left.\begin{matrix}HC'\\H_2\end{matrix}\right\}C$ vorhanden; jenes ist als Carbyl aufzufassen, worin Methyl die Stelle des Wasserstoffatoms einnimmt, letzteres als Methyl, welches ein Atom Wasserstoff durch Carbyl vertreten enthält. Dieser Auffassung entsprechen folgende rationelle Formeln der beiden Acrylsäuren:

$$\left.\begin{matrix}(H_3C)C'[CO]OH \;.\;.\;.\;.\;. \\ \left.\begin{matrix}HC\\H_2\end{matrix}\right\}C'[CO]OH \;.\;.\;.\;.\;.\end{matrix}\right\}\text{ isomere Acrylsäuren.}$$

Jeder von beiden gehört ein besonderes Aldehyd und ein besonderer Alkohol zu, deren rationelle Zusammensetzung in folgenden Formeln symbolischen Ausdruck findet:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(H_3C)C'\\H\end{matrix}\right\}[CO] \;.\;.\;.\;.\;.\;. \\ \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}HC\\H_2\end{matrix}\right\}C'\\H\end{matrix}\right\}[CO] \;.\;.\;.\;.\;.\;.\end{matrix}\right\}\text{ isomere Acroleïne,}$$

---

[1]) Mit dem Namen „Carbyl“ belege ich hier und weiterhin das einfachste organische Radical, welches überhaupt existirt, nämlich die Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffs mit 1 Atom Wasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(H_3C)C' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}COH \;\ldots\ldots \\ \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}HC \\ H_2\end{matrix}\right\}C' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}COH \;\ldots\ldots\end{matrix}\right\}\text{ isomere Allylalkohole.}$$

Ausser diesen beiden primären Allylalkoholen kann noch ein dritter secundärer Alkohol existiren, welcher zu jenen in ähnlicher Beziehung steht, wie der sogenannte Acetonalkohol, d. i. Dimethylcarbinol, zum Propylalkohol. Seine Zusammensetzung mag durch die Formel: $\left.\begin{matrix}H_3C' \\ HC' \\ H\end{matrix}\right\}COH$ ausgedrückt werden, d. h. er lässt sich als dasjenige Substitutionsproduct des Aethylalkohols: $\left.\begin{matrix}H_3C \\ H \\ H\end{matrix}\right\}COH$ betrachten, welches eins der primitiven Wasserstoffatome durch das einwerthige Radical $H\dot{C}$ ersetzt enthält. Diesem secundären Alkohol gehört das mit dem Acroleïn isomere Aceton von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}H_3C' \\ HC'\end{matrix}\right\}[CO]$ zu. Nebenbei bemerkt, ist noch ein vierter isomerer Körper möglich, nämlich die Verbindung des Kohlensäureradicals mit Aethylen:

$$\left.\begin{matrix}H_3C \\ H\end{matrix}\right\}C''[CO].$$

Von den unendlich zahlreichen denkbaren Fällen, wo Carbyl und seine Homologen einerseits, und Methyl nebst den anderen Alkoholradicalen andererseits, zugleich mit einander, Wasserstoffatome der Alkohole, Aldehyde, Acetone und der zugehörenden Säuren ersetzen, will ich hier nur einen einzigen herausheben, welcher uns eine interessante Isomerie zweier durchaus verschieden constituirter Körper vor Augen bringt.

Setzen wir als bekannt und richtig voraus, dass Aethyl Methyl ist, welches eins seiner drei primitiven Wasserstoffatome durch Methyl vertreten enthält: Aethyl $= \left.\begin{matrix}H_3C \\ H_2\end{matrix}\right\}C$, dass Propyl äthylirtes Methyl ist $= \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3C' \\ H_2\end{matrix}\right\}C' \\ H_2\end{matrix}\right\}C'$ u. s. f., so gewinnen wir, in dieser Reihe weiter fortschreitend, für das Caproyl den aufgelösten symbolischen Ausdruck:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H_3C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C' = \text{Caproyl}$$

und für die Oenanthylsäure die Formel:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H_3C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\,[CO]\,OH = \text{Oenanthylsäure.}$$

Wir haben uns beide durch Einschachtelungen von Methylatomen in Methyl selbst, entstanden zu denken.

Wenn nun durch irgend einen Reductionsprocess, worunter ich hier nicht eine Entziehung von Sauerstoff, sondern die Zurückführung des vierwerthigen Kohlenstoffs in den zweiwerthigen verstanden wissen will, mehrere z. B. vier jener sechs je vierwerthigen Kohlenstoffatome des Caproyls in eben so viele zweiwerthige Kohlenstoffatome uns umgewandelt denken, was einfach durch Wegnahme von viermal je zwei Wasserstoffatomen geschehen kann, so resultiren, je nach den verschiedenen Methylatomen, welche diese Art der Reduction betrifft, zahlreiche isomere, in ihrem Verhalten vielleicht wohl nur wenig von einander abweichende neue Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung der Benzoësäure, welche ich, da sie eine von der Benzoësäure durchaus verschiedene Constitution haben, Dehydro-Oenanthylsäuren nennen will. Es mögen hier die rationellen Formeln nur von dreien derselben Platz finden, um meine Vorstellung von ihrer Constitution zu erläutern [1]):

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H_3C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'[CO]\,OH = C_7H_6O_2$$

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C[CO]\,OH = C_7H_6O_2$$

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\v_2\end{array}\right\}C'\\H_2\end{array}\right\}C\,[CO]\,OH = C_7H_6O_2$$

---

1) Die vacanten in der Oenanthylsäure von Wasserstoffatomen eingenommenen Plätze werden in obigen Formeln durch ebenso viele v bezeichnet.

Alle diese isomeren Dehydroönanthylsäuren werden sich durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff voraussichtlich wieder in Oenanthylsäure zurückführen lassen, und ich denke mir, dass dabei der Eintritt der Wasserstoffatome an die vacanten Plätze, womit dann jedesmal der betreffende zweiwerthige Kohlenstoff wieder vierwerthig wird, desto schwieriger von Statten geht, je weiter nach dem Kern der in einander eingeschachtelten dehydrogenirten Methylatome hin er einzudringen hat.

Von den gewiss zahlreichen organischen Ammoniaken oder Ammoniumverbindungen, welche Carbyl und die homologen Radicale an Stelle von Wasserstoffatomen enthalten, sind zur Zeit erst wenige als solche erkannt. Zu diesen gehört das von Hofmann entdeckte, aus dem Bromäthyl-Triäthyl-Ammoniumbromid gewonnene Vinyl-Triäthyl-Ammoniumbromid von folgender Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}NBr$$

Ich beschränke mich darauf, hier die rationellen Formeln einiger der am einfachsten zusammengesetzten organischen Ammoniake aufzuführen, worin Carbyl und die homologen Radicale fungiren:

$$\left.\begin{matrix}HC'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \text{ Carbylamin}$$

$$\left.\begin{matrix}H_3C_2'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \text{ Vinylamin}$$

$$\left.\begin{matrix}HC'\\H_3C\\H\end{matrix}\right\}N \text{ Methylcarbylamin}$$

$$\left.\begin{matrix}HC\\HC\\HC\end{matrix}\right\}N \text{ Tricarbylamin}$$

Wir werden viele dieser interessanten Ammoniake und deren Verbindungen leicht gewinnen, sobald wir das Jodid oder Bromid des Carbyls: HCJ oder $HCBr$, darzustellen gelernt haben werden.

Wenn Carbyl und die homologen Radicale in das Grubengas und überhaupt in die Carbole den Wasserstoff substituirend eintreten, so resultiren Kohlenwasserstoffe, deren viele vielleicht schon bekannt, nur noch nicht als Verbindungen dieser Art erkannt sind. Der einfachste Kohlenwasserstoff von dieser Constitution ist das Carbylgrubengas: $\left.\begin{matrix}(HC)'\\H_3\end{matrix}\right\}C$; derselbe ist einerseits mit dem Carbyl-

methyl: $HC.H_3C$, andererseits mit dem Aethylen: $\left.\begin{matrix}(H_3C)' \\ H\end{matrix}\right\} C$, isomer.

Weitere Carbyl, Vinyl, Allyl und andere einwerthige Radicale mit divalentem Kohlenstoff enthaltende Derivate des Grubengases sind etwa folgende:

Dicarbyl-Carbol . . . . . . $\left.\begin{matrix}HC \\ HC \\ H_2\end{matrix}\right\} C = C_3H_4$

Tricarbyl-Carbol . . . . . . $\left.\begin{matrix}HC \\ HC \\ HC \\ H\end{matrix}\right\} C = C_4H_4$

Tetracarbyl-Carbol . . . . $\left.\begin{matrix}HC \\ HC \\ HC \\ HC\end{matrix}\right\} C = C_5H_4$

Carbylmethyl-Carbol . . . $\left.\begin{matrix}HC \\ H_3C \\ H_2\end{matrix}\right\} C = C_3H_6$

Carbylmethyläthyl-Carbol $\left.\begin{matrix}HC \\ H_3C \\ H_5C_2 \\ H\end{matrix}\right\} C = C_5H_{10}$

Vinyltriäthyl-Carbol . . $\left.\begin{matrix}H_3C_2 \\ H_5C_2 \\ H_5C_2 \\ H_5C_2\end{matrix}\right\} C = C_9H_{18}$

Ferner:

Dicarbyläthylen-Dicarbol . . . . . . $\left.\begin{matrix}HC, HC \\ H_4C_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} C_2 = C_6H_{10}$

Tetraacetylen-Dicarbol . . . .
(Isomer mit Naphtalin) $\left.\begin{matrix}H_2C_2 \\ H_2C_2 \\ H_2C_2 \\ H_2C_2\end{matrix}\right\} C_2 = C_{10}H_8$

und

Tricarbylmethin-Tricarbol . . . . . $\left.\begin{matrix}HC', HC', HC' \\ HC''' \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} C_3 = C_7H_{10}$

Trimethincarbyl-Tricarbol . . . . . .
(Carbyl-Benzol)

$$\left.\begin{array}{r} HC''' \\ HC''' \\ HC''' \\ HC',\ H,\ H \end{array}\right\} C_3 = C_7H_6$$

Trimethin-Tricarbyl-Tricarbol . . . .
(Tricarbyl-Benzol)

$$\left.\begin{array}{r} HC''' \\ HC''' \\ HC''' \\ HC',\ HC',\ HC' \end{array}\right\} C_3 = C_9H_6$$

Trimethin-Vinyl-Dicarbyl-Tricarbol
(Naphtalin?)

$$\left.\begin{array}{r} HC''' \\ HC''' \\ HC''' \\ (H_3C_2)',\ HC',\ HC' \end{array}\right\} C_3 = C_{10}H_8$$

Diese wenigen Beispiele lassen erkennen, wie fast endlos die Zahl der Kohlenwasserstoffe ist, in denen ein- und mehrwerthige Radicale, welche bald vier- bald zweiwerthigen Kohlenstoff enthalten, neben einander fungiren.

Auch das Acetylen gehört zu den Carbyl enthaltenden Kohlenwasserstoffen, und ich bin der Meinung, dass zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung: H_2C_2 existiren können, nämlich einmal das Dicarbyl: $(HC)' \,.\, (HC)'$ und sodann das eigentliche Acetylen, dessen Constitution die Formel $\left.\begin{array}{r} HC' \\ H \end{array}\right\} C$ ausdrücken soll, und welches ich als Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffs, nämlich als Methylen betrachte, welches an Stelle eines der beiden Wasserstoffatome Carbyl enthält [1]). Dasselbe unterscheidet sich vom sehr ähnlichen Aethylen $\left.\begin{array}{r} H_3C \\ H \end{array}\right\} C$ dadurch, dass es da, wo dieses Methyl enthält, Carbyl hat.

Wie Aethylen unter Aufnahme der Elemente von zwei Atom Wasser in Aethylalkohol übergeht, so wird das Acetylen unter gleichen Verhältnissen einen Alkohol von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{array}{r} HC \\ H \\ H \end{array}\right\} COH = C_2H_4O$$

liefern:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (H_3C)' \\ H \end{array}\right\} C}_{\text{Aethylen}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{array}{r} (H_3C)' \\ H \\ H \end{array}\right\} COH}_{\text{Aethylalkohol}}$$

[1]) Wenn beide Wasserstoffatome des Methylens durch Carbyl substituirt sind, so resultirt der Kohlenwasserstoff: $\left.\begin{array}{r} HC' \\ HC' \end{array}\right\} C = C_3H_2$.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(HC)' \\ H\end{matrix}\right\}C}_{\text{Acetylen}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(HC)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}COH}_{\text{Acetylalkohol}}$$

Letzterer Alkohol wird in Berührung mit nascirendem Wasserstoff voraussichtlich ebenso leicht sich in Aethylalkohol verwandeln, wie das Acetylen unter gleichen Verhältnissen in Aethylen übergeht.

Zum Schluss sei hier noch des Aethylens und einiger seiner Verbindungen gedacht. Ich kann die Ansicht der Chemiker nicht theilen, welche zwei zweiwerthige Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung: C_2H_4, Aethylen und Aethyliden, unterscheiden. Meiner Ueberzeugung nach giebt es nur einen einzigen solchen Kohlenwasserstoff mit dem zweiwerthigen Kohlenstoff als Grundradical, nämlich die Verbindung von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}CH_3 \\ H\end{matrix}\right\}C$, d. i. Methylen, dessen eines Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Und für dieses zweiwerthige Radical behalte ich den ursprünglichen Namen „Aethylen" bei.

Ich will damit keineswegs in Abrede stellen, dass nicht noch andere isomere Kohlenwasserstoffe möglich sind; aber diese haben nicht den Charakter zweiwerthiger Radicale. Ich habe schon oben bemerkt, dass ich die Existenz einer dem freien Methyl analog zusammengesetzten Verbindung, nämlich des Doppelradicals Carbyl-Methyl: $(HC)'.(H_3C)'$, für möglich erachte; ich halte ebenfalls das Vorhandensein eines damit isomeren Grubengases für denkbar, nämlich eines solchen, worin zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Methylen ersetzt sind: Methylencarbol: $\left.\begin{matrix}(H_2C)'' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}C$, aber keins von beiden können wir als zweiwerthiges Radical ansprechen.

An eine Bindung der zwei Kohlenstoffatome von zwei Atomen Methylen in dem Sinne, wie man dieselbe gegenwärtig durch den symbolischen Ausdruck: $\begin{matrix}CH_2 \\ \parallel \\ CH_2\end{matrix}$ zu bezeichnen pflegt, kann ich nimmermehr glauben. Es ist nicht einzusehen, weshalb nicht jene Gruppe bei ihrer etwaigen Bildung sofort in zwei Atome Methylen zerfällt, wie es ja auch kein Kohlenoxyd von der Zusammensetzung: $\begin{matrix}CO \\ \parallel \\ CO\end{matrix}$ giebt. Es kommt hinzu, dass bis jetzt nur ein Aethylen als solches bekannt ist.

Man wird mir einwenden, das Vorhandensein zweier isomerer Chlorverbindungen von der Zusammensetzung: $C_2H_4Cl_2$, des Aethy-

lenchlorids und Aethylidenchlorids, ferner die Existenz zweier Bernsteinsäuren seien schlagende Beweise für die Nothwendigkeit der Annahme eines Aethylidens neben dem Aethylen. Man hat jedoch übersehen, dass jene Isomerien noch auf andere Weise einer einfachen Erklärung fähig sind. Ich will mich hierüber etwas ausführlicher aussprechen.

Wenn das zweiwerthige Radical Aethylen sich mit zwei Atomen Chlor vereinigt, so resultirt die Verbindung $\left.\begin{matrix} H_3C \\ H \end{matrix}\right\} C, Cl_2$, in welcher nach wie vor das zweiwerthige Aethylen enthalten ist.

Davon verschieden ist die isomere Verbindung, welche aus dem Aethylchlorid durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Chlor entsteht. Aethylchlorid enthält das einwerthige Aethyl mit einem Atome Chlor verbunden. Das Aethyl bleibt ein einwerthiges Radical ebensowohl, wenn man es vom Chlor auf andere Elemente überträgt, als wenn eins seiner Wasserstoffatome durch ein anderes Element vertreten wird, gleich wie sich in der Valenz und in der Fortexistenz des Methyls der Essigsäure nichts ändert, wenn letztere durch Chlor in Monochloressigsäure übergeht.

In gleicher Weise bleibt die Monovalenz des Aethyls im Aethylchlorid erhalten, nachdem Chlor in dasselbe für ein Atom Wasserstoff eingetreten ist. Das mit dem Aethylenchlorid isomere Product ist als Monochlorid des einfach gechlorten Aethyls aufzufassen, was die Formel $C_2\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}, Cl = \left.\begin{matrix} H_3C \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} C, Cl$ symbolisch ausdrückt. Der Unterschied zwischen letzterer Verbindung und dem Aethylenchlorid liegt darin, dass erste das Monochlorid eines gechlorten einwerthigen Radicals, letzteres das Dichlorid eines zweiwerthigen Radicals ist.

In gleichem Sinne erachte ich das gechlorte Chlormethyl $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} C, Cl$ für nicht identisch, sondern bloss isomer mit dem noch zu entdeckenden Methylenchlorid $(H_2C)'' Cl_2$.

Ich weiss wohl, dass ich bei den Chemikern, welche bei Untersuchung der Constitution chemischer Verbindungen bloss die Bindung der elementaren Bestandtheile berücksichtigen, und denen zusammengesetzte Radicale nichts als Reste sind, kein Verständniss für jene Unterscheidungen finde, bin aber ebenso gewiss, dass dieselbe Klippe, woran Gerhardt's Typentheorie schliesslich Schiffbruch gelitten hat, nämlich die Unmöglichkeit, zahlreiche Isomerien genügend zu erklären, die Chemiker, welche jetzt die Lehre von der Bindung und Verkettung der elementaren Bestandtheile der Verbindungen

predigen und gar von der räumlichen Lagerung der Atome sich Vorstellungen machen, sehr bald zur Umkehr aus dieser falschen Bahn zwingen wird.

Die Geschichte der Chemie lehrt, dass man mit der Speculation über die Constitution der organischen Verbindungen jedesmal auf Abwege gerathen ist, wenn man den von Berzelius aufgestellten und befolgten Grundsatz unbeachtet gelassen hat, dass die Erfahrungen, welche wir über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der anorganischen Chemie machen, der Leitfaden sein muss, mit welchem wir zu richtigen und unter einander übereinstimmenden Vorstellungen von der Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen gelangen.

Wenn ich die Lehre von der Bindung und Verkettung der Atome, z. B. im Benzol, für irrig halte, so ist es schon darum, weil in der anorganischen Chemie kein auch nur entfernt analoges Zusammensetzungsverhältniss vorkommt. Bei den einfachsten Kohlenwasserstoffen: Grubengas, Aethylen, Aethylwasserstoff, kann von einer geschlossenen Kette schon deshalb nicht die Rede sein, weil diese Verkettung, wenn sie überhaupt existirt, nur bei Verbindungen denkbar ist, welche mindestens drei Atome Kohlenstoff enthalten. Ist, frage ich, wohl anzunehmen, dass die Verbindungsweise der Elemente im Benzol eine so total andere sei, als im Grubengase oder Aethylen? Gewiss nicht! Die Vorstellungen, welche wir uns von der Constitution des Grubengases und seiner Homologen machen, haben mir bei der Untersuchung der Constitution des Benzols und anderer Kohlenwasserstoffe als Leitfaden gedient und mit Berücksichtigung der bei den organischen Ammoniaken gesammelten Erfahrungen mich zu der oben dargelegten Hypothese geleitet, dass neben den Monocarbolen analog constituirte Di- und Tricarbole existiren, zu welchen letzteren das Benzol gehört, durch welche Hypothese die überhaupt auf sehr schwachen Füssen stehende Kettentheorie überflüssig wird.

Nach dieser kleinen Abschweifung komme ich auf die Isomerie des Aethylenchlorids und des Chloräthylchlorids zurück. Wenn im Aethylenchlorid: $\left(\left.\begin{matrix}H_3C\\H\end{matrix}\right\}C_2\right)''Cl_2$, zwei Atome Carboxyl an Stelle der beiden Chloratome treten, so resultirt die zweibasische Bernsteinsäure: $\left(\left.\begin{matrix}H_3C\\H\end{matrix}\right\}C\right)''\begin{bmatrix}CO\\CO\end{bmatrix}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Wenn dagegen die beiden verschiedenwerthigen Chloratome des Chloräthylchlorids durch Carboxyl ohne Störung in dem Fortbestehen der Aethylgruppe substituirt werden, so erhält man eine isomere Säure von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} H_3C \\ H \\ COOH \end{matrix}\right\} C[CO]OH,$$ d. i. Isobernsteinsäure.

Wie die Formel ausdrückt, ist letztere, genau genommen, eine einbasische Säure, welche, ähnlich den Säuren mit Hydroxyl im Radicale (und selbstverständlich viel leichter als diese), die Ersetzung des Wasserstoffs dieses Carboxyls durch Metalle gestattet, so dass sie bei oberflächlicher Betrachtung für eine zweibasische Säure gehalten werden kann. Sie ist der Methylglycolsäure zu vergleichen im Sinne folgender Formeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H_3C \\ H \\ HO \end{matrix}\right\} C[CO]OH}_{\text{Methylglycolsäure (Oxypropionsäure)}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} H_3C \\ H \\ COOH \end{matrix}\right\} C[CO]OH}_{\text{Isobernsteinsäure}}$$

Demnach liegt der Grund der interessanten Isomerie der beiden Bernsteinsäuren nicht darin, dass sie zwei verschiedene Aethylene enthalten (welche sicher nicht existiren), sondern darin, dass die eigentliche Bernsteinsäure die wirklich zweibasische Aethylen-Dicarbonsäure, die Isobernsteinsäure aber einbasische carboxylirte Propionsäure ist. Dass letztere gleichfalls Salze giebt, welche zwei Atome einwerthiger Metalle enthalten, ist viel weniger auffallend, als die bekannte Erfahrung, dass die einbasischen Oxysäuren ein gleiches Verhalten zeigen.

Ich würde Bedenken tragen, jene Hypothese geltend zu machen, wenn sie sonst der thatsächlichen Begründung entbehrte. Es ist gewiss nicht Zufall, dass die Isobernsteinsäure, wie kürzlich Dr. Byk gefunden hat, schon bei 150° leicht und vollständig sich in Kohlensäure und Propionsäure zerlegt, wohingegen die Bernsteinsäure bei viel höherer Temperatur keine weitere Veränderung erfährt, als dass sie Wasser ausgiebt, und beim starken Erhitzen mit Kalkhydrat, wie Dr. Koch beobachtet hat, unter weiter gehender Zerstörung nur sehr kleine Mengen von Propionsäure liefert. Hätte die Verschiedenheit beider Bernsteinsäuren darin ihren Grund, dass die eine Aethylen, die andere Aethyliden enthielte, und wären sie im Uebrigen gleich constituirt, so müsste das so ganz verschiedene Verhalten derselben beim Erhitzen in hohem Grade auffallend erscheinen.

Es kommt noch ein zweites Moment hinzu. Die Isobernsteinsäure liefert kein Anhydrid, und unterscheidet sich dadurch nicht bloss von der Bernsteinsäure, sondern überhaupt von der Mehrzahl der zweibasischen Säuren. Andererseits verhält sie sich in dieser

wie in jener anderen Beziehung (beim Erhitzen) der Malonsäure analog, denn auch von dieser ist kein Anhydrid bekannt, und beim Erhitzen spaltet sie sich leicht in Kohlensäure und Essigsäure.

Sollte man daraus nicht weiter folgern dürfen, dass die Malonsäure der Isobernsteinsäure analog zusammengesetzt und einbasische carboxylirte Essigsäure sei, wie folgende Formeln ausdrücken:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} H_3C \\ H \\ COOH \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\substack{\text{Isobernsteinsäure} \\ \text{(Carboxylpropionsäure)}}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ COOH \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\substack{\text{Malonsäure} \\ \text{(Carboxylessigsäure)?}}}$$

Ich bin in der That um so mehr geneigt, diese Annahme für zulässig zu halten, als beide auf gleiche Weise, die eine aus Cyanpropionsäure, die andere aus Cyanessigsäure durch Umwandlung des Cyans in Carboxyl entstehen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} H_3C \\ H \\ CN \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Cyanpropionsäure}} + 2H_2O = \underbrace{\left.\begin{array}{r} H_3C \\ H \\ COOH \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Isobernsteinsäure}} + H_3N$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ CN \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Cyanessigsäure}} + 2H_2O = \underbrace{\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ COOH \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Malonsäure}} + H_3N$$

Die eigentliche wirklich zweibasische Malonsäure würde demnach noch zu entdecken sein.

Jene Interpretation der chemischen Constitution der Isobernsteinsäure stellt die Möglichkeit der Existenz noch einer dritten isomeren Säure in Aussicht, nämlich einer carboxylirten Propionsäure, worin nicht wie bei der Isobernsteinsäure eins der typischen beiden Aethyl-Wasserstoffatome, sondern eins der drei Methylwasserstoffatome des Aethyls durch Carboxyl substituirt ist, einer Parabernsteinsäure (um sie so kurz zu bezeichnen), welche zur Isobernsteinsäure in der nämlichen Beziehung stehen würde, wie die β Chlorpropionsäure zur α Chlorpropionsäure, und die Fleischmilchsäure zur Milchsäure:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H_2 \\ Cl \end{array}\right\} C \\ H \\ H \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\beta\,\text{Chlorpropionsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} H_3C \\ H \\ Cl \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\alpha\,\text{Chlorpropionsäure}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H_2 \\ HO \end{array}\right\} C \\ H \\ H \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Fleischmilchsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} H_3\,C \\ H \\ HO \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Milchsäure}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H_2 \\ COOH \end{array}\right\} C \\ H \\ H \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Parabernsteinsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} H_3\,C \\ H \\ COOH \end{array}\right\} C[CO]OH}_{\text{Isobernsteinsäure}}$$

Von der Chlorpropionsäure und Fleischmilchsäure führt uns ein kurzer Schritt zu der kürzlich von Wichelhaus unter dem Namen „Carbacetoxylsäure" beschriebenen Verbindung und zu der von ihm Carbacetylsäure genannten Brenztraubensäure.

Vor 15 Jahren liess ich Herrn H. Strecker Versuche [1]) mit Cyanbenzoyl in der Absicht anstellen, daraus eine Säure zu gewinnen, welche zum Cyanbenzoyl in der nämlichen Beziehung stehe, wie die Essigsäure zum Cyanmethyl, d. h. um eine substituirte Ameisensäure darzustellen, welche an Stelle des Wasserstoffs das Säureradical: $C_7\,H_5\,O = (C_6\,H_5)C\,O$, Benzoyl, enthalte.

Jene Versuche sind ohne den gewünschten Erfolg geblieben, und bis in die neuere Zeit war keine Verbindung von derartiger Constitution bekannt geworden. Wir verdanken Wichelhaus und den Beobachtungen, welche derselbe in seiner schönen Arbeit [2]) über die Constitution und den Zusammenhang der organischen Säuren von 3 Atomen Kohlenstoff niedergelegt hat, die Kenntniss mehrerer Glieder jener interessanten neuen Säurereihe; wenigstens scheint es mir nach den von ihm mitgetheilten Thatsachen keinem Zweifel zu unterliegen, dass die Brenztraubensäure, welche ich früher als Oxyacrylsäure glaubte ansprechen zu müssen, nichts anders, als acetylirte Ameisensäure oder, wie man sie eben so wohl bezeichnen kann, Acetylkohlensäure ist, und dass die von Wichelhaus Carbacetoxylsäure genannte Verbindung als oxyacetylirte Ameisensäure (Oxyacetylkohlensäure) betrachtet werden muss.

In diesen beiden Säuren haben das Acetyl und Oxyacetyl dieselben Functionen, wie das Aethyl und Oxyäthyl in der Propionsäure resp. Fleischmilchsäure, was folgende Formeln symbolisch ausdrücken sollen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **90**, 62.

[2]) Daselbst, **143**, 1 und **144**, 351.

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C\Big)'[CO]OH}_{\text{Aethylkohlensäure (Propionsäure)}} \qquad \underbrace{(CH_3CO')[CO]OH}_{\text{Acetylkohlensäure (Brenztraubensäure)}}$$

$$\underbrace{\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}C\Big)'[CO]OH}_{\text{Oxyäthylkohlensäure (Fleischmilchsäure)}} \qquad \underbrace{\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\}CO\right)'[CO]OH}_{\text{Oxyacetylkohlensäure (Carbacetoxylsäure)}}$$

Auch findet die von Wislicenus [1]) beobachtete leichte Umwandlung der Brenztraubensäure durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliche Milchsäure und weiter in Propionsäure bei obiger Auffassung die einfachste Interpretation.

$$\underbrace{(CH_3CO)'[CO]OH}_{\text{Brenztraubensäure}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\HO\end{matrix}\right\}C[CO]OH}_{\text{Milchsäure}}$$

$$\underbrace{(CH_3CO)'[CO]OH}_{\text{Brenztraubensäure}} + H_4 = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C[CO]OH}_{\text{Propionsäure}}$$

Ich bin völlig im Unklaren darüber, ob Wichelhaus sich die Brenztraubensäure und Carbacetoxylsäure ebenso constituirt denkt, wie ich, oder nicht. Die chemische Sprache, so wie die Formeln, deren sich die modernen Chemiker vielfach bedienen, zumal da, wo sie über die Lagerung und Bindung der Atome ihre Meinungen aussprechen, sind mir meist unverständlich, und so habe ich trotz des eifrigsten Studiums jener Abhandlung von Wichelhaus bis jetzt nicht verstanden, welche Vorstellungen er überhaupt von der Constitution jener beiden Säuren sich macht. Was mich vollends verwirrt, ist sein Ausspruch (l. c. S. 21), dass die Brenztraubensäure und Carbacetoxylsäure, denen er noch die Mesoxalsäure anreiht, und deren chemische Constitution er durch folgende Formeln ausdrückt:

---

1) Ann. Chem. Pharm., **126**, 227 ff.

CH_3	$CH_2 . OH$	$CO . OH$
CO	CO	CO
$CO . OH$	$CO . OH$	$CO . OH$
Brenztrauben-säure	Carbacetoxyl-säure	Mesoxalsäure

Abkömmlinge des Acetons (!) seien.

Jene Säuren haben mit dem Aceton gar Nichts gemein, höchstens eine bildliche Aehnlichkeit, wenn man versucht, sie ähnlich zu formuliren:

CH_3	CH_3
CO	CO
$COOH$	CH_3 .
Brenztrauben-säure	Aceton

Aus den vorstehenden Formeln den Schluss ziehen zu wollen, die Brenztraubensäure habe die Constitution des Acetons, und sei Aceton, welches an Stelle des einen Atoms Methyl ein At. Carboxyl enthalte, erachte ich für durchaus unzulässig. Ein so arger Fehlschluss ist nur möglich, wenn man, wie das von vielen modernen Chemikern geschieht, die Erfahrung unberücksichtigt lässt, dass die in den organischen Verbindungen fungirenden näheren und entfernteren zusammengesetzten Bestandtheile nicht gleichen Rang haben, und wenn man bei Untersuchungen über die chemische Constitution nur die Bindung der entfernteren elementaren Bestandtheile der Verbindungen ins Auge fasst.

Wir nennen Abkömmlinge einer Verbindung nur solche, welche eine analoge Constitution haben wie diese, und ich füge noch hinzu, was sich eigentlich von selbst versteht, welche dasselbe Stammradical besitzen. Das Aceton ist die gesättigte Verbindung des zweiwerthigen Kohlensäureradicals: CO, mit zwei, wie Popoff[1]) nachgewiesen hat, gleichwerthigen Atomen Methyl, was folgende Formel ausdrücken soll: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}[CO]$.

Denkt man sich in diesem Aceton, wie das Wichelhaus von der Brenztraubensäure anzunehmen scheint, eins der beiden Methylatome durch Carboxyl vertreten, so resultirt allerdings eine vielleicht auch mit sauren Eigenschaften begabte Verbindung von der Zusammensetzung der Brenztraubensäure, welche aber keine Brenz-

[1]) Zeitschr. Chem., 1865, S. 577.

traubensäure, jedenfalls nicht mit der Säure identisch ist, die ich vorhin als Acetylkohlensäure bezeichnet habe. Jener symbolischen Bezeichnungsweise des Acetons entsprechend würde die Zusammensetzung eines derartigen substituirten Acetons durch die Formel:
$\left.\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right\}[CO]$ auszudrücken sein.

Die Acetylkohlensäure enthält die nämlichen Atomgruppen als nähere Bestandtheile, aber sie haben darin andere Functionen. Sie ist ebenfalls eine Verbindung des zweiwerthigen Stammradicals: CO; dieses ist indess darin nicht mit Methyl und Carboxyl, sondern mit zwei anderen einwerthigen Radicalen, nämlich mit Acetyl und der Gruppe OH, verbunden.

Eine ganz ähnliche Isomerie besteht zwischen der Propionsäure und dem meines Wissens noch nicht dargestellten Aceton, welches an Stelle des einen Methylatoms Oxymethyl enthält:

$$\text{Propionsäurehydrat} \ldots \left(\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C\right)'[CO]OH$$

$$\text{Oxyaceton} \ldots \ldots \left.\begin{matrix}CH_3\\C\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}[CO].$$

Ich habe mich häufig über derartige Fragen mit Chemikern der sogenannten modernen Richtung unterhalten, und man hat mich in vielen Fällen, wo ich die Verschiedenheit zweier gleich zusammengesetzter Körper deducirte, welche von der andern Seite als identisch betrachtet wurden, mit Formeln zu widerlegen gesucht. Manche sind, wie ich das bei solchen Gelegenheiten erfahren habe, von der Unfehlbarkeit und der Beweiskraft ihrer Formeln so eingenommen, dass die klarsten Gegenargumente bei ihnen keinen Eingang finden. Sie kommen immer wieder darauf zurück, dass ihre Formulirung die Richtigkeit ihrer Ansichten klar beweise.

Ich kann die jüngeren Chemiker nicht genug warnen, dass sie sich hüten, die Bedeutung der chemischen Formeln zu überschätzen. Unsere Formeln sind nichts anders als symbolische Ausdrücke chemischer Vorstellungen. Vermag Jemand zwei ganz verschiedene Gedanken nur durch eine einzige Formel auszudrücken, so beweist das nicht, dass die zwei Vorstellungen identisch sind, sondern dass die symbolische Bezeichnungsweise mangelhaft ist.

Das gilt, meine ich, auch von der Formel $\begin{matrix}CH_3\\CO\\COOH\end{matrix}$, durch welche Wichelhaus seine Ansicht von der chemischen Constitution der Brenztraubensäure ausdrückt.

Diese Formel entspricht derjenigen, durch welche die modernen Chemiker die Constitution der Propionsäure auszudrücken pflegen,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

nämlich $CH_3 - CH_2 - COOH$. Wenn ich letztere Formel richtig auslege, so spricht sie den Gedanken aus, dass die Propionsäure drei im Range gleiche Kohlenstoffatome enthält, von denen das eine mit einer Affinität direct an das zweite, und dieses mit noch einer Affinität an das dritte gebunden ist, dass ferner die drei freien Affinitäten des ersten Kohlenstoffatoms durch drei Atome Wasserstoff, die zwei freien Affinitäten des zweiten Kohlenstoffatoms durch zwei Atome Wasserstoff, und die drei übrigen Affinitäten des dritten Kohlenstoffatoms durch ein Doppelatom Sauerstoff und ein Atom Hydroxyl abgesättigt sind. Oder, es besteht die Propionsäure aus einem Agglomerat dreier Gruppen (Radicale? Reste?), nämlich Methyl, Methylen und Carboxyl, welche mit ihren drei Kohlenstoffatomen an einander gebunden sind.

Aus jener Formel leitet sich dann weiter die der Brenztraubensäure ab, welche als Agglomerat der mit ihren Kohlenstoffatomen an einander gehefteten drei Gruppen: Methyl, Carbonyl, und Carboxyl, erscheint. Dass Wichelhaus die Zusammensetzung der Acetylkohlensäure und des carboxylirten Acetons nur durch ein und dieselbe Formel ausdrücken kann, und deshalb beide Verbindungen, wie ich vermuthe, für identisch erachtet, ist mir ein neuer Beweis von der Unzulässigkeit und Mangelhaftigkeit nicht bloss obiger Interpretation von der Constitution der Propionsäure, sondern überhaupt der heutigen extravaganten Lehre von der Bindung und Verkettung der Atome.

Halten wir an dem Berzelius'schen Grundsatze fest, dass die in der anorganischen Chemie gemachten Erfahrungen zur Erklärung der Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen benutzt werden müssen, und berücksichtigen wir zugleich den Lehrsatz, dass die organischen Verbindungen durch Substitutionsprocesse aus den anorganischen Verbindungen sich ableiten, so kommen wir zu ganz anderen Resultaten.

Die einfachste anorganische Säure, auf welche sich alle fette und auch die aromatischen Säuren zurückführen lassen, ist die Ameisensäure, die Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs mit einem Doppelatom Sauerstoff, einem Atom Wasserstoff und einem Atom Hydroxyl oder die Verbindung des Kohlensäureradicals, CO, mit Wasserstoff und Hydroxyl. In die Zusammensetzung der Ameisensäure kann an Stelle des Wasserstoffatoms das einwerthige

Methyl eintreten, und so entsteht die methylirte Ameisensäure, (H_3C) [CO] OH, d. i. Essigsäure.

Die Frage, ob in dieser Säure der Kohlenstoff des Methyls gleichen Rang hat und für die ganze Verbindung ebenso viel bedeutet, wie das andere Kohlenstoffatom, beantworte ich mit einem entschiedenen Nein! Wir sehen die Eigenschaften der Ameisensäure sich nur wenig ändern, wenn Methyl an Stelle von einem Atom Wasserstoff tritt, und können umgekehrt aus der Essigsäure das Methyl sammt seinem Kohlenstoff durch ein simples Wasserstoffatom substituiren. Versuchen wir aber in gleicher Weise das andere Kohlenstoffatom, welches das eigentliche Stammradical der Verbindung bildet, nebst dem damit verbundenen Sauerstoff durch ein anderes einfaches oder zusammengesetztes Radical zu substituiren, so erfährt der chemische Charakter der Essigsäure resp. Ameisensäure eine totale Aenderung.

Eine zweite Frage, auf welche ich ebenfalls die entgegengesetzte Antwort gebe, wie die modernen Chemiker, ist die: Hängt, um mich der Sprache der Letzteren zu bedienen, in der Essigsäure der Kohlenstoff des Methyls unmittelbar an dem anderen Kohlenstoffatom, oder, was dasselbe bedeutet, sind die beiden Kohlenstoffatome direct mit einander verbunden?

Hüten wir uns zu glauben, wir könnten wissen, wie die Atome aneinander hängen oder aneinander gelagert sind. Alles, was wir über die Verbindungsweise der Elemente wissen, ist, dass jedes Element eine bestimmte höchste Sättigungscapacität hat, dass dieselbe beim Kohlenstoff gleich Vier ist, und dass diese Sättigungscapacität befriedigt ist, nachdem vier einwerthige elementare Atome oder Atome zusammengesetzter Radicale damit in chemische Verbindung getreten sind. Was wir darüber hinaus und speciell über die Art der Bindung der Atome zu wissen meinen, hat die Phantasie geschaffen.

Wenn das Stammradical der Essigsäure, d. i. das vierwerthige Kohlenstoffatom, welches zugleich das Stammradical der Kohlensäure ist, an Stelle des damit in der Ameisensäure verbundenen Wasserstoffs sich mit einem Atom Methyl vereinigt, so hat dieses Methyl darin entschieden dieselbe Function wie das einfache Wasserstoffatom in der Ameisensäure, dessen Substitut es ist. Nichts berechtigt uns zu der Annahme, dass es nur mit seinem Kohlenstoffatom an den anderen Kohlenstoff gebunden sei, und dass seine drei Wasserstoffatome dabei so zu sagen nebenher laufen.

Wir entfernen uns am wenigsten vom thatsächlichen Boden, wenn wir uns mit der unverfänglichen Vorstellung begnügen, dass das Methyl, welches seine Monoatomität dem Umstande verdankt,

dass die Sättigungscapacität seines vierwerthigen Kohlenstoffatoms nur zu drei Viertheilen befriedigt ist, als einheitliches Ganze mit allen seinen Gliedern den Platz einnimmt, den in der homologen Ameisensäure das einfache Wasserstoffatom inne hat.

Hüten wir uns davor, angeben zu wollen, an welcher Stelle des Methyls das Häkchen sitzt, mit welchem es an das andere Kohlenstoffatom angeheftet sein soll. Derartige resultatlose Speculationen verleiten leicht zu dem Glauben, dass wir die räumliche Lagerung der Atome in den chemischen Verbindungen zu erkennen im Stande seien, und dass die Art der Zusammenstellung und Gruppirung von Bällen, welche die Atome repräsentiren sollen, ein wirkliches Bild von der Gruppirung der Atome zu geben vermöge. Ich erachte das als eine grob empirische Behandlung unserer Wissenschaft, welche eine Zeit lang, wie einst die Typentheorie, blenden kann, dann aber nach ephemerer Existenz der Vergessenheit anheim fällt.

Nachwort. — Ich kann mir denken, dass obige Worte Manchem, welcher jetzt noch der Lehre von der Lagerung und Bindung oder gar Verkettung der Atome anhängt, nicht angenehm klingen; aber so wenig ich durch eine strenge ernste Kritik meiner Anschauungen, wenn sie frei von persönlicher Gereiztheit ist, mich verletzt fühle, ebenso glaube ich erwarten zu dürfen, dass die Chemiker, deren theoretische Ansichten ich im Obigen bekämpft habe, meine Beurtheilung nicht als persönlichen Angriff ansehen. Ich bin mir bewusst, nur die Sache im Auge gehabt zu haben, und bin der Meinung, dass die Wissenschaft gewinnt, wenn jeder dazu Berufene die Ansichten, die er für irrig hält, bekämpft und seine eigene Ueberzeugung mit Ernst vertheidigt.

XXXI.

Vorläufige Mittheilungen.

(Zeitschrift für Chemie, Bd. 12, S. 164; 1869.)

1. Ueber Cyanphenylen.

Von W. Irelan jun.

Wenn man äquivalente Mengen von bromphenylschwefelsaurem Kali und Cyankalium innig gemischt der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man im Retortenhalse ein weisses Sublimat von prismatischen Nadeln. Dasselbe ist nach der Formel $C_8H_4N_2$ zusammengesetzt. Sein Verhalten unterstützt die Annahme, dass es Phenylencyanid: $C_6H_4\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$ ist. — Dieses Cyanphenylen besitzt einen angenehm aromatischen Geruch, ist in warmem wie kaltem Wasser unlöslich, auch wenig in siedendem Alkohol löslich, ziemlich leicht sublimirbar und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen in beträchtlicher Menge.

Beim Kochen mit starker Kalilauge entwickelt es reichlich Ammoniak, und verwandelt sich dabei in eine Säure, welche alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der Terephtalsäure hat. Ich werde die Zersetzungsproducte des Cyanphenylens noch weiter untersuchen.

---

2. Ueber Aethylendiphenol.

Von E. C. Burr.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Aethylenbromid und von 2 Mol. fein gepulvertem Phenolkalium in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 140° bilden sich Bromkalium und ein nach der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ zusammengesetztes Oel, welches, durch Schütteln mit Wasser getrennt, in Aether leicht löslich ist. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Aether erhält man sie in schönen glänzenden, aber unvollkommen ausgebildeten Krystallen.

Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 98,5° (erstarrt wieder bei 92,5°), verbrennt, auf dem Platinblech erhitzt, mit stark russender Flamme.

Diese Substanz ist als die dem Aethylphenol (Phenetol) correspondirende Aethylenverbindung anzusehen, nämlich als Aethylendiphenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\} C_2H_4$.

Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure verwandelt sich dieselbe in eine stark gelb gefärbte, in Nadeln krystallisirende Verbindung von schwach sauren Eigenschaften. Dieselbe ist in Aether löslich. — Ich bin mit der weiteren Untersuchung jenes Körpers eben noch beschäftigt.

---

3. Chloräthylschwefelsäure aus Chloräthylchlorür.

Von Max Kind.

Auf Veranlassung des Prof. Kolbe habe ich versucht, ob das einfach gechlorte Aethylchlorür gegen neutrales schwefligsaures Natron sich ähnlich verhalte, wie das isomere Aethylenchlorid, oder ob es sich damit in Chlornatrium und chloräthylschwefelsaures Natron umsetze: $C_2\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}Cl + (SO)\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} = NaCl + C_2\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}[SO_2]ONa$.

Erst während der Ausführung jenes Versuches wurde ich gewahr, dass Dr. Städel denselben bereits angestellt, und das Resultat in der Zeitschrift für Chemie 11, 272 veröffentlicht hat. Die Ergebnisse meiner Versuche weichen indessen so weit von denen des Herrn Städel ab, dass ich kein Bedenken trage, die Arbeit weiter fortzuführen und hier eine kurze Mittheilung davon zu machen.

Ich habe constant bei 63° siedendes, durch Behandlung von Chloräthyl mit Chlor gewonnenes reines Chloräthylchlorür mit so viel einer wässerigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron, dass das Gemisch 1 Mol. des ersteren auf 2 Mol. des letzteren enthielt, etwa 24 Stunden lang im hermetisch verschlossenen Glasrohre auf 140° erhitzt. Nach dieser Zeit war alles Oel verschwunden, die Flüssigkeit enthielt neben Chlornatrium noch eine grosse Menge

schwefligsaures Salz. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade damit eingedampft, bis sich darin durch Silberlösung kein Chlor mehr nachweisen liess, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die zum völligen Eintrocknen gebrachte Salzmasse mit heissem Alkohol ausgezogen. Das von dem Alkohol aufgenommene Salz hatte nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser genau die Zusammensetzung des chloräthylschwefelsauren Natrons.

Somit hat die Vermuthung des Prof. Kolbe eine vorläufige Bestätigung erhalten, dass im gechlorten Chloräthyl das eine der beiden Chloratome fester gebunden sei, als das andere, und dass deshalb das gechlorte Chloräthyl gegen schwefligsaures Natron sich anders verhalte, als das isomere Aethylenchlorid.

XXXII.

Chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate.

Von H. Kolbe.

(Berichte der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, mathematisch-physikalische Classe; 1869.)

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 150, S. 339; 1869.)

Man pflegt bei Aufstellung einer neuen Hypothese über einen vielfach untersuchten und verschieden beurtheilten wissenschaftlichen Gegenstand die herrschenden Ansichten zu besprechen und die Gründe zu entwickeln, weshalb man dieselben verwirft. Es möge nicht falsch gedeutet werden, wenn ich, hiervon abgehend, bei dem vorliegenden Versuche, über die chemische Constitution des Glycerins und seiner zahlreichen Derivate eigne Ideen zu begründen, die bisherigen Ansichten mit Stillschweigen übergehe. Einmal ist es im gegenwärtigen Augenblicke wirklich schwer, zu sagen, welche die herrschenden, von der Mehrzahl der Chemiker adoptirten Vorstellungen über die Constitution des Glycerins sind, und sodann macht auch die heutige Mode, zu formuliren, ohne genau anzugeben, welche

Gedanken die Formeln ausdrücken sollen, es oft unmöglich, die Bedeutung der Formeln ganz zu verstehen. Ich nehme hier eben so wenig Rücksicht auf meine eignen früheren Ansichten, welche ich in meinem Lehrbuche der organischen Chemie (Bd. 1, S. 815 ff.) ausgesprochen habe, und die ich gegenwärtig nicht mehr für haltbar erachte.

Seit lange beschäftigt mich die Frage, welche die näheren Bestandtheile des Glycerins seien, und welche Rolle sie darin spielen. Ich gewann sehr bald die Ueberzeugung, dass das Glycerin eine in seiner Zusammensetzung dem Grubengase zu vergleichende Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs mit vier einwerthigen zusammengesetzten Radicalen sei, nämlich mit einem Atom Methyl, einem Atom Oxymethyl und zwei Atomen Hydroxyl:

$$\text{Glycerin} = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} C$$

Nur eine Thatsache wollte sich mit jener Hypothese nicht in Einklang bringen lassen, nämlich die Entstehung des Allyljodürs aus dem Glycerin, und dann weiter des Allylalkohols, welcher allgemein für einen primären Alkohol gilt, neben den Isopropylverbindungen, so wie ferner die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen dem Allylalkohol und Isopropylalkohol.

Ich glaube jetzt den Schlüssel zur Lösung dieses Problems gefunden zu haben, und will nun versuchen, meine Ansichten ausführlicher zu entwickeln.

Auf Grund der Hypothese, dass im Glycerin zwei Methylgruppen vorhanden sind, ohne welche Annahme für seine Beziehungen zu den Isopropylverbindungen meines Erachtens keine ausreichende Erklärung zu geben ist, lassen sich leicht mehrere Glycerinformeln aufbauen, z. B. die Formeln:

$$\left.\begin{matrix} CH_2 . HO \\ CH_2 . HO \\ HO \\ H \end{matrix}\right\} C \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH . (HO)_2 \\ HO \\ H \end{matrix}\right\} C$$

Ich zweifle nicht, dass Glycerine von dieser Zusammensetzung (jene beiden Formeln scheinen mir keines besonderen Commentars zu bedürfen) existiren oder sich darstellen lassen, aber es scheint mir eben so gewiss, dass keines jener beiden isomeren Glycerine das bekannte Glycerin der Fette ist. Das gesammte chemische Verhalten des letzteren ist meines Erachtens ungezwungen nur mit der Constitutionsformel:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2 . HO \\ HO \\ HO \end{array}\right\} C$$ zu interpretiren.

Wie diese Formel ausspricht, nehme ich an, dass von den drei Atomen Hydroxyl des Glycerins zwei unter sich nahezu (vielleicht ganz) gleichwerthig sind und ebenso viele typische Wasserstoffatome des primitiven Grubengases ersetzen, wohingegen das dritte Atom Hydroxyl in einem der beiden Methylatome, welche die beiden anderen typischen Wasserstoffatome des Grubengases substituiren, die Stelle von ein Atom Wasserstoff einnimmt.

Dieses dritte Atom Hydroxyl hat eine andere Bedeutung, einen anderen Rang, als jene ersten beiden. Es ist, wie sich unschwer erkennen lässt, fester gebunden und deshalb weniger leicht substituirbar als diese. Das documentirt sich am deutlichsten in den drei Chlorhydrinen. Durch Behandlung von Glycerin mit Chlorwasserstoff erhält man, wie bekannt, nur Mono- und Dichlorhydrin:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2 . HO \\ HO \\ Cl \end{array}\right\} C}_{\text{Monochlorhydrin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2 . HO \\ Cl \\ Cl \end{array}\right\} C}_{\text{Dichlorhydrin}}$$

Das dritte der einen Methylgruppe angehörende Atom Hydroxyl ist auf diese Weise nicht durch Chlor zu substituiren. Um Trichlorhydrin zu gewinnen, bedarf es der kräftigeren Wirkung des fünffach Chlorphosphors.

Die neutralen Fette sind obiger Hypothese gemäss nach folgender allgemeiner Formel zusammengesetzt zu betrachten (worin St ein Säureradical bedeutet):

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2 . StO \\ StO \\ StO \end{array}\right\} C$$

d. h. sie haben die Zusammensetzung des Glycerins, und enthalten an Stelle der drei Hydroxyl-Wasserstoffatome je ein Atom eines einwerthigen Säureradicals.

Auch in den Fetten muss demnach die Oxylverbindung des einen Säureradicals anderen Rang haben wie die beiden anderen, und bei der Verseifung weniger leicht durch Hydroxyl zu ersetzen sein. Darnach lässt sich erwarten, dass man bei Behandlung neutraler Fette mit Natron im ersten Stadium der Verseifung stearinsaures

Natron und Monostearin erhält (Stearinsäure möge hier und weiterhin als Repräsentant der fetten Säuren gelten):

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.StO \\ StO \\ StO \end{array}\right\}}_{\text{Tristearin}} C + 2(NaOH) = \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.StO \\ HO \\ HO \end{array}\right\}}_{\text{Monostearin}} C + 2(NaOSt)$$

Die Annahme, dass die drei Hydròxyle des Glycerins nicht gleichen Rang haben, führt weiter zu der Schlussfolgerung, dass je zwei isomere Mono- und Distearine existiren, deren Isomerie folgende Formeln verdeutlichen mögen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.StO \\ HO \\ HO \end{array}\right\} C}_{\text{Monostearin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \\ StO \end{array}\right\} C}_{\text{Isomonostearin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.StO \\ HO \\ StO \end{array}\right\} C}_{\text{Distearin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ StO \\ StO \end{array}\right\} C}_{\text{Isodistearin}}$$

Das Glycerin zeigt in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und Phosphorsäure eine bemerkenswerthe Analogie mit den Alkoholen, so dass man versucht sein könnte, es gleich diesen als Oxydhydrat eines einwerthigen tertiären Alkoholradicals zu betrachten, was folgende Formel ausspricht:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \end{array}\right\} C'\ OH$$

Ich lasse die Frage, ob diese Auffassung, nach welcher alle drei Hydroxylatome des Glycerins verschiedenen Rang haben würden, richtig sei, jetzt unerörtert. Der Aetherschwefelsäure und Aetherphosphorsäure entsprechend betrachte ich die Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \left(\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ H \\ H \end{array}\right\} C\right)' \\ H \end{array}\left\{\begin{array}{c} O \\ O \end{array}\right.\right\}(SO_2)}_{\text{Aetherschwefelsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} \left(\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \end{array}\right\} C\right)' \\ H \end{array}\left\{\begin{array}{c} O \\ O \end{array}\right.\right\}(SO_2)}_{\text{Glycerinschwefelsäure}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C\right)'\\H\\H\end{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}(PO)}_{\text{Aetherphosphorsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\HO\end{matrix}\right\}C\right)'\\H\\H\end{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}(PO)}_{\text{Glycerinphosphorsäure}}$$

Chlorsubstitutionsproducte des Glycerins.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycerin entsteht zuerst Chlorhydrin, sodann Dichlorhydrin, aber nicht Trichlorhydrin. Die Darstellung des letzteren gelingt erst durch Behandlung des Glycerins oder jener ersten beiden Chlorhydrine mit fünffach Chlorphosphor.

Die Beziehungen dieser drei Chlorsubstitutionsproducte zu einander und zum Glycerin mögen folgende Formeln veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}C}_{\text{Glycerin}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\HO\\Cl\end{matrix}\right\}C}_{\text{Monochlorhydrin}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C}_{\text{Dichlorhydrin}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2.Cl\\.Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C}_{\text{Trichlorhydrin}}$$

Dasselbe gilt natürlich von den Bromhydrinen.

Das Dichlorhydrin verliert durch Behandlung mit Kalihydrat die Elemente von Salzsäure und verwandelt sich in Epichlorhydrin:

$$\underbrace{C_3H_6Cl_2O}_{\text{Dichlorhydrin}} - HCl = \underbrace{C_3H_5ClO}_{\text{Epichlorhydrin}}$$

Es entsteht die Frage, wie hier der Process verläuft, aus welcher der beiden Methylgruppen des Glycerins, ob aus dem Methyl oder dem Oxymethyl desselben, ein Atom Wasserstoff weggenommen wird, und ob eine Ersetzung dieses Wasserstoffatoms durch Chlor stattfindet oder nicht.

Ich halte es für am wahrscheinlichsten, dass das Methyl eins seiner Wasserstoffatome an Chlor abgiebt. Würde dieser Wasserstoff durch das zweite Chloratom ersetzt, so hätte man das Epichlorhydrin nach der Formel: $\left.\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH_2.HO\end{matrix}\right\}C$ zusammengesetzt zu betrachten, und der Process verliefe im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.HO \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} C}_{\text{Dichlorhydrin}} - HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_2.Cl \\ CH_2.HO \end{matrix}\right\} C}_{\text{Epichlorhydrin}}$$

Das Epichlorhydrin würde alsdann dem Isopropylen $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C$ entsprechend constituirt sein, und als Stammradical den zweiwerthigen Kohlenstoff enthalten. Mit dem Austritt von 1 Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor aus dem Dichlorhydrin würde zugleich der vierwerthige Kohlenstoff des letzteren zu zweiwerthigem Kohlenstoff reducirt werden.

Findet keine Substitution des eliminirten Wasserstoffs durch Chlor statt, so lässt sich das Epichlorhydrin nach der rationellen Formel: $\left.\begin{matrix} (CH_2)'' \\ CH_2.HO \\ Cl \end{matrix}\right\} C$ zusammengesetzt betrachten, d. h. als Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs mit einem Atom zweiwerthigen Methylens, einem Atom Oxymethyl und einem Atom Chlor.

Es kann nicht schwer sein, experimentell zu entscheiden, welche von beiden Betrachtungsweisen die richtige ist. Das Verhalten des Epichlorhydrins gegen Chlor, Wasser, Alkohol, Essigsäure, schwefligsaures Natron u. a. m. lässt sich eben so wohl mit der einen, wie mit der andern Auffassung interpretiren; hauptsächlich entscheidend ist hier die Frage, ob das Dichlorhydrin, welches aus Epichlorhydrin durch directe Vereinigung mit Chlorwasserstoff entsteht, identisch, oder bloss isomer mit dem aus Glycerin und Salzsäure gebildeten Dichlorhydrin ist, dem das Epichlorhydrin seine Entstehung verdankt.

Wäre das Epichlorhydrin eine Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffs und nach der Formel: $\left.\begin{matrix} CH_2.Cl \\ CH_2.HO \end{matrix}\right\} C$ zusammengesetzt, so würde durch Addition von Chlorwasserstoff daraus voraussichtlich die Verbindung $\left.\begin{matrix} CH_2.Cl \\ CH_2.HO \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} C$ hervorgehen. Dieses Product würde aber nicht identisch, sondern bloss isomer mit dem Dichlorhydrin von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.HO \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} C$ sein.

Wenn dagegen das Epichlorhydrin eine solche Zusammen-

setzung hat, wie die Formel: $\left.\begin{matrix}(CH_2)'' \\ CH_2.HO \\ Cl\end{matrix}\right\} C$ ausdrückt, so steht zu erwarten, dass der Process der Vereinigung dieses Epichlorhydrins mit Chlorwasserstoff im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_2)'' \\ CH_2.HO \\ Cl\end{matrix}\right\} C}_{\text{Epichlorhydrin}} + HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2.HO \\ Cl \\ Cl\end{matrix}\right\} C}_{\text{Dichlorhydrin}}$$

dass also das resultirende Dichlorhydrin dieselbe rationelle Zusammensetzung hat, wie das aus dem Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure entstehende Dichlorhydrin.

Die Eigenschaften und das chemische Verhalten jener beiden Chlorhydrine haben bis jetzt gegen ihre Identität keinen Zweifel aufkommen lassen, und ich halte deshalb die Formel: $\left.\begin{matrix}(CH_2)'' \\ CH_2.HO \\ Cl\end{matrix}\right\} C$ für den die chemische Constitution des Epichlorhydrins richtig bezeichnenden symbolischen Ausdruck.

Folgende leicht verständliche Formeln und Gleichungen, welche mir keines besonderen Commentars zu bedürfen scheinen, mögen meine Ansichten über das chemische Verhalten des Epichlorhydrins gegen verschiedene Verbindungen und über die chemische Constitution der resultirenden Producte veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_2)'' \\ CH_2.HO \\ Cl\end{matrix}\right\} C}_{\text{Epichlorhydrin}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \\ Cl\end{matrix}\right\} C}_{\text{Monochlorhydrin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2.HO \\ Cl\end{matrix}\right\} C}_{\text{Epichlorhydrin}} + \underbrace{C_5H_{11}OH}_{\text{Amylalkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2.HO \\ C_5H_{11}O \\ Cl\end{matrix}\right\} C}_{\text{Amylchlorhydrin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2.HO \\ C_5H_{11}O \\ Cl\end{matrix}\right\} C}_{\text{Amylchlorhydrin}} - HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2.HO \\ C_5H_{11}O\end{matrix}\right\} C}_{\text{Epioxyamylhydrin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2\\ CH_2 . HO\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Epichlor-hydrin}} + \underbrace{(C_2H_3O)OH}_{\text{Essigsäurehydrat}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2 . HO\\ (C_2H_3O)O\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Acetylchlorhydrin}} \text{ oder } \left.\begin{array}{r}CH_2 . HO\\ CH_2 . HO\\ C_2H_3O\\ Cl\end{array}\right\} C$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2\\ CH_2 . HO\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Epichlor-hydrin}} + \underbrace{(C_2H_3O)O(C_2H_3O)}_{\text{Essigsäureanhydrid}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2 . C_2H_3O\\ CH_2 . HO\\ (C_2H_3O)O\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Diacetochlor-hydrin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2\\ CH_2 . HO\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Epichlor-hydrin}} + \underbrace{(C_2H_3O)Cl}_{\text{Chloracetyl}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2 . C_2H_3O\\ CH_2 . HO\\ Cl\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Acetodichlor-hydrin}} \text{ oder } \left.\begin{array}{r}CH_2 . Cl\\ CH_2 . HO\\ C_2H_3O\\ Cl\end{array}\right\} C$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2\\ CH_2 . HO\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Epichlor-hydrin}} + PCl_5 = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2\\ CH_2 . Cl\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Epidichlor-hydrin}} + HCl = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2 . Cl\\ Cl\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Trichlorhydrin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_2\\ CH_2 . HO\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Epichlorhydrin}} + \underbrace{SO\begin{array}{l}O\,Na\\ O\,H\end{array}}_{\text{Saures schweflig-saures Natron}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2 . HO\\ Cl\end{array}\right\} C'[SO_2]ONa}_{\text{Chlor-oxyisopropyl-schwefelsaures Natron}}$$

Die Beziehungen der Chlorhydrine zu den daraus hervorgehenden Schwefelverbindungen werden durch folgende Gleichungen ungezwungen interpretirt:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2 . HO\\ HO\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Monochlorhydrin}} + \underbrace{KSH}_{\text{Kaliumsulf-hydrat}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2 . HO\\ HO\\ HS\end{array}\right\} C}_{\text{Sulfhydrin}} + KCl$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2 . HO\\ Cl\\ Cl\end{array}\right\} C}_{\text{Dichlorhydrin}} + 2\,(KSH) = \underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2 . HO\\ HS\\ HS\end{array}\right\} C}_{\text{Disulfhydrin}} + 2\,KCl$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right\} C}_{\text{Trichlorhydrin}} + 3\,(KSH) = \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HS \\ HS \\ HS \end{array}\right\} C}_{\text{Trisulfhydrin}} + 3\,KCl$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \\ Cl \end{array}\right\} C}_{\text{Monochlorhydrin}} + SO\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array} = \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \end{array}\right\} C'[SO_2]OK}_{\text{Dioxy-isopropylschwefelsaures Kali}} + KCl$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ Cl \\ Cl \end{array}\right\} C}_{\text{Dichlorhydrin}} + 2\left(SO\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array}\right) = \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \end{array}\right\} C''\begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix}\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array}}_{\text{Oxy-isopropylen-disulfonsaures Kali (Disulfoglycerinsäure)}} + 2KCl$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right\} C}_{\text{Trichlorhydrin}} + 3\left(SO\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array}\right) = \underbrace{\left(\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ H_2 \end{array}\right\} C\right) C'''\begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix}\begin{array}{l} OK \\ OK \\ OK \end{array}}_{\text{Propintrisulfonsaures Kali}} + 3\,KCl$$

Diese Propintrisulfonsäure, welche Schäuffelen „Trisulfoglycerinsäure nennt [1]), ist homolog mit der von Theilkuhl entdeckten Methintrisulfonsäure: $HC'''\begin{bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{bmatrix}\begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array}$ [2]). Sie enthält Aethyl an Stelle des Wasserstoffatoms des Methins.

Die obigen Hydrinen correspondirenden Aethylhydrine betrachte ich nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \\ Cl \end{array}\right\} C}_{\text{Monochlorhydrin}} + \underbrace{NaOC_2H_5}_{\text{Natronäthylat}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \\ C_2H_5O \end{array}\right\} C}_{\text{Aethylhydrin}} + NaCl$$

---

1) Ann. Chem. Pharm., 148, 117.

2) Daselbst, 147, 134.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.HO \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Dichlorhydrin}} C + 2(NaOC_2H_5) = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.HO \\ C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\right\}}_{\text{Diäthylhydrin}} C + 2NaCl$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Trichlorhydrin}} C + 3(NaOC_2H_5) = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.C_2H_5O \\ C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\right\}}_{\text{Triäthylhydrin}} C + 3NaCl$$

Die Oxydation des Glycerins zu Glycerinsäure erhält durch folgende Gleichungen eine befriedigende Erklärung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Glycerin}} C + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_2.HO \\ HO \\ H \end{matrix}\right\} C'[CO]OH}_{\text{Glycerinsäure}} + H_2O$$

Besonders einfach und ungezwungen gestalten sich die Beziehungen des Glycerins zu dem Isopropylalkohol und Isopropylen, bei der Annahme, dass schon in jenem zwei Methylgruppen vorhanden sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Glycerin}} C + 5HJ = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} CJ}_{\text{Isopropyljodür}} + 3H_2O + 4J$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} CJ}_{\text{Isopropyljodür}} - HJ = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C}_{\text{Isopropylen}}$$

Das dem Isopropylen isomere normale Propylen: $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C$ steht zum Propylalkohol: $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} COH$ genau in derselben Beziehung, wie das Aethylen: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C$ zum Aethylalkohol $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} COH$. Jenes Aethylen wird gegenwärtig von vielen Chemikern Aethyliden genannt; dieselben bezeichnen mit dem Namen Aethylen einen zweiwerthigen Kohlenwasserstoff, den sie sich durch Addition zweier Atome Methylen gebildet denken, und dessen rationelle Zusammensetzung sie durch

die Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$ ausdrücken. Ich habe schon an einem andern Orte meine Ueberzeugung ausgesprochen, dass ein solcher zweiwerthiger Kohlenwasserstoff nicht existirt.

Es hat mir, wie schon oben bemerkt, lange Zeit Schwierigkeit gemacht, zu erklären, wie unter fast gleichen Bedingungen aus dem Glycerin neben Isopropyljodür auch Allyljodür entsteht, und wie der Allylalkohol durch Addition zweier Wasserstoffatome in Isopropylalkohol übergehen kann. Man ist gewohnt, den Allylalkohol, da er bei seiner Oxydation Acrolein und die zugehörende Acrylsäure liefert, für einen primären Alkohol zu halten. Die Schwierigkeit, ja die Unmöglichkeit, diese Vorstellung mit der Thatsache in Einklang zu bringen, dass der Allylalkohol durch einfache Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff sich in den secundären Isopropylalkohol verwandelt, hat mich endlich dahin geführt, die Frage in ernstliche Erwägung zu ziehen, ob denn der Allylalkohol wirklich ein primärer Alkohol sei.

Ich habe im Verlauf dieser Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen, dass der Allylalkohol gleich dem Isopropylalkohol zu der Classe der secundären Alkohole gehört. Wie der Isopropylalkohol an Stelle zweier Wasserstoffatome des typischen Methylalkohols: $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} COH$ zwei Atome Methyl enthält, so sind im Allylalkohol dieselben zwei Wasserstoffatome, das eine durch Methyl, das andere durch Carbyl [1]) substituirt, was folgende Formeln veranschaulichen mögen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C\,OH}_{\text{Methylalkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C\,OH}_{\text{Isopropylalkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ H \end{matrix}\right\} C\,OH}_{\text{Allylalkohol}}$$

Mit dieser Hypothese gewinnt die Umwandlung des Allylalkohols in Isopropylalkohol die einfachste Erklärung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ H \end{matrix}\right\} C\,OH}_{\text{Allylalkohol}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C\,OH}_{\text{Isopropylalkohol}}$$

[1]) Mit dem Namen „Carbyl" belege ich das einwerthige Radical: CH, welches den zweiwerthigen Kohlenstoff, mit ein Atom Wasserstoff vereinigt enthält. Es ist isomer mit dem dreiwerthigen „Methin", worin die Sättigungscapacität des vierwerthigen Kohlenstoffs nur zu ein Viertel befriedigt ist (vergl. S. 171).

Die secundären Alkohole geben bei ihrer Oxydation nicht wie die primären Alkohole ein Aldehyd, sondern statt dessen ein Aceton. Ist nun der Allylalkohol ein secundärer Alkohol, und verläuft der Oxydationprocess normal, so folgt daraus, dass das Acrolein nicht wie man bislang angenommen hat, ein Aldehyd, sondern dass es ein Aceton ist von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right\}CO$.

Dem scheint freilich sein Verhältniss zur Acrylsäure zu widersprechen. Wenn man jedoch das Vorurtheil abstreift, dass die Acrylsäure zum Acrolein genau in derselben Beziehung stehen müsse, wie die Essigsäure zu ihrem Aldehyd, so ist die Oxydation des Acroleins (als Aceton aufgefasst) zu Acrylsäure sehr leicht und einfach zu interpretiren. Die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs trifft das Carbyl des Acroleins. Während der Wasserstoff desselben zu Hydroxyl oxydirt wird, vereinigt sich das zweiwerthige Kohlenstoffatom desselben mit dem Methyl zu dem einwerthigen Vinyl und es resultirt Vinyl-Kohlensäure, d. i. Acrylsäure:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right\}[CO]}_{\text{Acrolein}} + O = \underbrace{(CH_3)C'[CO]OH}_{\text{Acrylsäure}}$$

Diese Zusammensetzung der Acrylsäure lässt voraussehen, dass bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Acrylsäure das Vinylradical desselben in Aethyl übergeht, und dass sie dadurch in Propionsäure umgewandelt wird:

$$\underbrace{(CH_3)C'[CO]OH}_{\text{Acrylsäure}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C'[CO]OH}_{\text{Propionsäure}}$$

Linnemann[1]) hat gezeigt, dass die wässerige Acrylsäure in Berührung mit Natriumamalgam sich in Propionsäure verwandelt.

Untersucht man, wie das sonstige chemische Verhalten des Acroleins und seine Bildungsweise aus Glycerin mit der Annahme harmonirt, dass dasselbe ein Aceton sei, so gewinnt man schnell die Ueberzeugung, dass dieser Hypothese daraus keine Schwierigkeit, im Gegentheil die kräftigste Unterstützung erwächst.

Das gilt zunächst von der Bildung des Acroleins aus dem Glycerin durch saures schwefelsaures Kali, welcher Process im Sinne folgender Gleichung verläuft:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **125**, 317.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2.HO\\ HO\\ HO\end{array}\right\} C}_{\text{Glycerin}} - 2(H_2O) = \underbrace{\left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH\end{array}\right\}[CO]}_{\text{Acrolein}}$$

Ferner würde die von Linnemann [1]) beobachtete Umwandlung des Acroleins durch nascirenden Wasserstoff erst in Allylalkohol und dann weiter in Isopropylalkohol (nicht normalen Propylalkohol), welche mit obiger Hypothese so leicht zu interpretiren ist:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH\end{array}\right\} CO}_{\text{Acrolein}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH\\ H\end{array}\right\} COH}_{\text{Allylalkohol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH\\ H\end{array}\right\} COH}_{\text{Allylalkohol}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\\ H\end{array}\right\} COH}_{\text{Isopropylalkohol}}$$

eine gezwungene und unbefriedigende Erklärung erhalten, wollte man das Acrolein als Aldehyd der Acrylsäure auffassen und nach der Formel: $\left.\begin{array}{r}(CH_3)C\\ H\end{array}\right\}[CO]$ zusammengesetzt betrachten. Wäre das Acrolein wirklich dieses Aldehyd, so würde, wenn man aus dem Verhalten der Acrylsäure gegen nascirenden Wasserstoff einen Rückschluss macht, zu erwarten sein, dass ein so constituirtes Acrolein durch nascirenden Wasserstoff in Propionsäurealdehyd umgewandelt werde, was nicht geschieht:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(CH_3)C\\ H\end{array}\right\} CO}_{\text{Acrolein}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{array}{c}\left.\begin{array}{l}CH_3\\ H_2\end{array}\right\} C\\ H\end{array}\right\} CO}_{\text{Propionsäurealdehyd}}$$

Geuther [2]) hat gezeigt, dass bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Acrolein neben dem sogenannten Acroleinchlorid (von der Zusammensetzung $\left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH\\ Cl_2\end{array}\right\}C$) eine isomere Verbindung von höherer Siedetemperatur (102°) entsteht, die nach ihm mit dem Epidichlorhydrin identisch ist, welches durch Erhitzen von Trichlorhydrin mit Kalihydrat erzeugt wird, und welches sich mit Chlorwasserstoff direct wieder zu Trichlorhydrin vereinigt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 257 ff. — [2]) Zeitschr. Chem., 1865, 24 ff.

Derselbe hat ferner dargethan, dass dieses Trichlorhydrin unmittelbar aus dem Acrolein hervorgeht, wenn bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor Salzsäure gegenwärtig ist.

Alle diese Thatsachen unterstützen die Vorstellung, dass das Acrolein ein Aceton von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right\}CO$ und nicht das Aldehyd der Acrylsäure sei, sie dienen ferner zur Bekräftigung der oben dargelegten Hypothese über die Constitution des Glycerins und seiner Derivate. Bei sorgfältigem Suchen ist mir keine Thatsache aufgestossen, welche mit dieser Hypothese nicht gut in Einklang zu bringen wäre.

XXXIII.

Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Benzol.

Von Dr. E. Carstanjen.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. 107, S. 331; 1869.)

Eine directe Oxydation des Benzols ist bisher, obgleich vielfach versucht, nicht gelungen. Bei der von Carius ausgeführten Oxydation durch Braunstein und Schwefelsäure zu Benzoësäure und Phtalsäure stammte das eintretende Carboxyl aus einem vollständig zerstörten Benzolmolekül, resp. der Sauerstoff trat nicht für sich, sondern eben als Carboxyl in das Benzol ein. Chlorige und unterchlorige Säure lieferten, nach den Arbeiten desselben Chemikers, zunächst wenigstens, Additionsproducte, deren weitere Derivate die Beziehungen zum Benzol nur noch schwer erkennen lassen[1]. Ich habe nun nach einem Reactiv gesucht, das, wie die chlorige und

[1] Carius fand unter den Producten der Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol auch geringe Mengen von Bichlorchinon; ob dasselbe durch directe Oxydation aus Benzol oder durch Zersetzung der chlorhaltigen Additionsproducte entstanden ist, lässt sich nicht entscheiden.

unterchlorige Säure, gleichzeitig chlorende und oxydirende Eigenschaften besitzt, ohne die Bildung von Additionsproducten erwarten zu lassen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dass das Chlor gleichsam den Angriff auf den festgeschlossenen Atomcomplex des Benzols eröffnen müsse, so dass dieses dann der Einwirkung des Sauerstoffs nicht mehr widerstehen könne. Das mit Leichtigkeit zu beschaffende Chromsäurechlorid schien hierzu besonders geeignet. Einige vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass das Chlorsäurechlorid für sich zu heftig und unter Bildung harzartiger Producte auf das Benzol einwirke; als passendes Verdünnungsmittel ergab sich der Eisessig, nachdem ich constatirt hatte, dass das Säurechlorid weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 82° (dem Siedepunkte des Benzols) auf denselben wirkt.

Wird überschüssiges Benzol mit einer Lösung von reinem Chromsäurechlorid in dem doppelten Volum Eisessig vorsichtig gemischt, so beginnt nach kurzer Zeit die Einwirkung und steigert sich bald bis zum lebhaften Sieden des Benzols.

Man darf nur kleine Mengen der Chromsäurechloridlösung auf einmal eintragen, da die Reaction sonst äusserst stürmisch wird. Nach beendigter Einwirkung versetzt man das Product mit viel Wasser und erhält so eine tief dunkelgrüne Lösung, auf der die prächtig goldgelb gefärbte Schicht des überschüssig angewendeten Benzols schwimmt; dieselbe wird abgehoben und die grüne Flüssigkeit noch mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt. Die gelben Benzollösungen werden vereinigt und das Benzol abdestillirt, bis Krystallausscheidung eintritt. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Retorte zu einer, aus ziemlich grossen, schön gelben Krystallblättchen bestehenden Masse, die, nach dem Abpressen, schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird. Die Krystalle sind reines Trichlorchinon, wie ihr Verhalten gegen Natronlauge, schweflige Säure u. s. w. zeigt.

Bei der Analyse gaben:

0,603 Substanz 1,237 AgCl oder 0,306 Cl, entsprechend 50,7 Proc. Cl.

0,402 Substanz 0,820 AgCl oder 0,203 Cl, entsprechend 50,5 Proc. Cl.

0,511 Substanz 1,030 AgCl oder 0,254 Cl, entsprechend 49,7 Proc. Cl.

0,310 Substanz 0,385 CO_2 und 0,167 H_2O oder 0,105 C und 0,0185 H, entsprechend 33,9 Proc. C und 0,6 Proc. H.

0,477 Substanz 0,592 CO_2 oder 0,161 C, entsprechend 33,7 Proc. C.

Die Formel $C_6HCl_3O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	34,0	33,9	33,7	—	—	—
H	0,5	0,6	—	—	—	—
Cl	50,4	—	—	50,7	50,5	49,7

Das Trichlorchinon wurde noch, behufs Prüfung auf seine Reinheit, in der von Gräbe vorgeschlagenen Weise mit schwefliger Säure reducirt; die weisse Krystallmasse von Trichlorhydrochinon löste sich vollständig in heissem Wasser, und die Lösung setzte glänzende, concentrisch gruppirte, säulenförmige Krystalle ab, welche an der Luft rasch verwitterten und den von Gräbe angegebenen Schmelzpunkt des Trichlorhydrochinon (134°) zeigten.

Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf das Benzol verläuft ganz glatt nach der Gleichung:

$$4(CrO_2Cl_2) + C_6H_6 = C_6HCl_3O_2 + 2Cr_2O_3 + 5HCl,$$

wenn man das Chromsäurechlorid vor dem Vermischen mit Eisessig durch wiederholte Destillation von Chlor befreit hat; die Ausbeute an Trichlorchinon nähert sich dann sehr der berechneten Menge; enthielt das Säurechlorid noch freies Chlor, so wird etwas Tetrachlorchinon gebildet und es entsteht gleichzeitig eine sehr geringe Menge eines sich bei der Destillation unter Salzsäureentwickelung zersetzenden, schweren Oels, wahrscheinlich ein Chloradditionsproduct von Benzol, entstanden durch die Einwirkung von freiem Chlor auf das durch die Reactionswärme lebhaft siedende Benzol. Ich habe die stets sehr geringen Mengen dieses Oels nicht in einem für die Analyse hinlänglich reinen Zustande erhalten können.

Ich beabsichtige die schon im Juni 1869 soweit abgeschlossene Arbeit in nächster Zeit wieder aufzunehmen und zunächst die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe zu studiren. Ich erwarte dabei die Bildung von substituirten Carbonsäuren, doch ist auch die Möglichkeit der Entstehung von höheren homologen Chinonen nicht ausgeschlossen.

XXXIV.

Vorlesungsversuch, die Gewichtszunahme während der Verbrennung zeigend.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. **107**, S. 500; 1869.)

In seiner Abhandlung über Vorlesungsversuche (Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 237) beschreibt Hofmann einen schönen Versuch, um zu zeigen, dass brennbare Körper bei der Verbrennung an Gewicht zunehmen. Er verbrennt zu diesem Zwecke fein zertheiltes Eisen, welches über der Wagschale als Eisenbart an einem Magnet hängt, der zugleich mit der Schale am Wagebalken befestigt ist. Das Verbrennungsproduct ist hier wie der verbrannte Körper fest und greifbar.

Anders stellt sich dem Neuling das Abbrennen einer Wachskerze dar, welche, da die Producte flüchtig sind, scheinbar verschwindet. Es ist deshalb nicht unwichtig, dem in die Chemie Eintretenden zu demonstriren, dass auch hier eine Gewichtszunahme stattfindet.

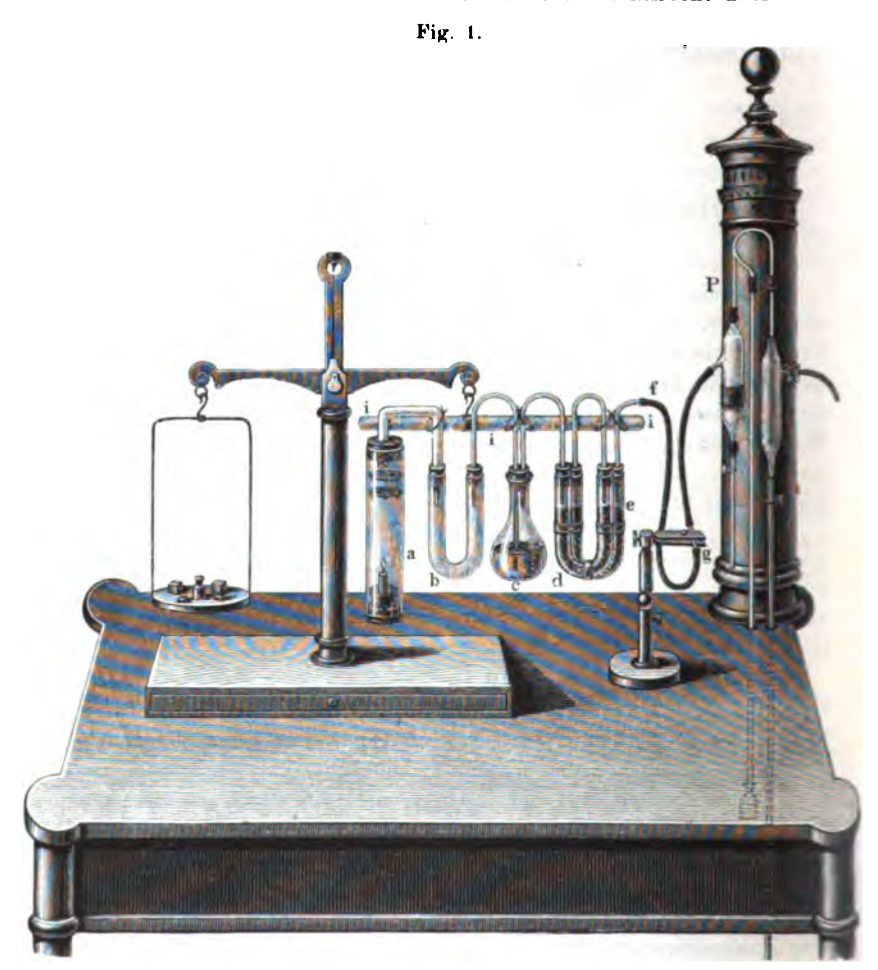
Mit Recht bemerkt Hofmann, dass die bisherige Art, dieses Experiment anzustellen, unbefriedigend ist, weil man die verbrennende Kerze einschliesslich des tarirten Apparats während der Dauer der Verbrennung von der Wage abnehmen müsse.

Dieser Versuch lässt sich indessen mit Hülfe der Bunsen'schen Wasserluftpumpe leicht so ausführen, dass der ganze Apparat während des Verbrennens der Wachskerze am Wagebalken hängen bleibt, und dass man so gradatim das Sinken desselben beobachtet, wobei zugleich auch noch die Bildung sowohl von Wasser als auch von Kohlensäure zur Augensicht kommt.

Dieser Apparat findet sich umstehend abgebildet. Das Gefäss *a*, in welchem die Wachskerze brennt, ist ein Glascylinder von einer gewöhnlichen Argand'schen Lampe. Das 7 Cm. lange Kerzenstück steckt auf einem mehrfach durchbohrten Kork, welcher sich von unten leicht in den Cylinder einführen lässt, und ist mit einer aus Stanniol geschnittenen, etwas aufwärts gebogenen Lichtmanschette umkränzt, um geschmolzenes, herabtropfendes Wachs aufzufangen.

In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Gummistopfens ein gebogenes anderseitig in die U-förmige Röhre *b* mündendes Glasrohr luftdicht eingesetzt. Unterhalb des Gummistopfens befinden sich zwei Platinbleche mit zwei nicht senkrecht über ein-

Fig. 1.



ander stehenden Durchbohrungen federnd in den Cylinder eingefügt, um den Stopfen vor der strahlenden Hitze der Flamme möglichst zu schützen.

Die Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmt; von ihr führt eine gebogene Glasröhre weiter in das Kalkwasser enthaltende Kölbchen *c*.

Die hier unabsorbirt bleibende Kohlensäure mit der überschüssigen Luft geht dann noch durch die beiden dicht aneinander liegenden U-Röhren, *d*, *e*, mit Natronkalk. Die Ausmündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen Gummischlauch mit der an der hölzernen Säule *P* befestigten Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden. Dieser Schlauch ist bei *g* mittelst eines eingeschalteten Glasröhrenstücks durch eine Klammer festgehalten, so dass nur der zwischen *f* und *g* liegende Theil des Schlauchs den Wagebalken mitbelastet.

Der so zusammengesetzte Apparat, dessen Theile an einem massiven Glasstabe *iii* in einer Ebene befestigt sind, wird mittelst dieses Glasarms, wie die Abbildung zeigt, an dem Wagebalken einer ordinären chemischen Wage, welche bei solcher Belastung noch 1 Dcgm. anzeigt, aufgehängt und tarirt.

Wenn das Gleichgewicht hergestellt ist, wird der Hahn der Wasserluftpumpe geöffnet, darauf die mit dem Kork vorsichtig herausgenommene Wachskerze angezündet, und wieder in den Cylinder eingesetzt. — Alsbald sieht man im Rohr *b* Wassertropfen sich niederschlagen, das Kalkwasser im Gefäss *c* stark milchig werden, und den die Kerze tragenden Wagebalken sich mehr und mehr senken. Nach $^1/_4$ Stunde ist derselbe gewöhnlich so weit herabgegangen, dass der Apparat auf den Fuss der Wage aufstösst.

XXXV.

Ueber eine dem Kyanäthin homologe Basis.

Von Al. G. Bayer.

(Berichte der Berliner chem. Gesellschaft, Bd. **2**, S. 319; 1869.)

Eine Notiz der „Zeitschrift der Chemie" vorigen Jahres zeigte das Auffinden einer neuen Basis, homolog mit dem von Prof. Frankland und Kolbe im Jahre 1848 entdeckten Kyanäthin [1]) an, welche analog derselben durch Einwirkung von Natrium auf Acetonitril erhalten wurde. Letzteres, durch Wasserentziehung mittelst was-

[1]) Ann. Chem. Pharm., **56**, 269; 1869.

serfreier Phosphorsäure aus Acetamid gewonnen und durch Destillation über Chlorcalcium und Magnesia gereinigt, zeigte einen constanten Siedepunkt von 77°, wie auch seine Reinheit durch eine Analyse bestätigt wurde. Zur Darstellung der Base verfuhr ich am besten immer auf diese Art: klein geschnittenes Natrium wurde in eine trockene Retorte gethan und langsam, zuletzt aber im Ueberschuss Acetonitril zufliessen gelassen, während dessen im Wasserbad erwärmt und ein aufsteigendes Kühlrohr mit dem Hals der Retorte verbunden wurde. Bei der anfangs heftigen Reaction entwichen viele Gase, welche vielleicht die nämlichen, als die bei der von Frankland und Kolbe ausgeführten Operation auftretenden und von ihnen analysirten Zersetzungsgase sind. Nachdem der Ueberschuss von Acetonitril abdestillirt war, war der ganze Inhalt der Retorte in eine feste gelbliche Masse verwandelt, welche gar keine Stücke von Natrium mehr enthielt. Es war nun für mich interessant zu erfahren, welche Ausbeute die Methode liefert, da die theoretischen Ansichten über diese seltsame Gruppe von Körpern keineswegs festgestellt sind, grösstentheils nur aus Mangel an Material. Schon das Acetonitril, auf eine so wenig zeitraubende Art dargestellt, und die Anwendung des Natriums versprachen Vortheile für die grössere Darstellung. Ich analysirte das in der Retorte enthaltene Gemisch: es gaben 0,3765 Grm. desselben 0,2175 Na_2OSO_3 entsprechend 0,1501 NaCy = 39,7 Proc. NaCy im Gemisch. Aus der Zersetzungsgleichung $4\,C_2H_3N + Na = C_6H_9N_3 + NaCN + CH_3$ berechnete sich ein Gehalt von 38,6 Proc. NaCy, welches also nahezu der theoretischen Ausbeute entspricht. Also etwa 73 Proc. Acetonitril wurden in die Base verwandelt. Der Inhalt der Retorte gab, in warmem Wasser gelöst und etwas verdampft, eine Menge von Krystallen, welche sich, da noch etwas braun gefärbt, mit Thierkohle entfärben und durch Krystallisiren aus Wasser reinigen liessen. Es ist dies die Basis, möglicher Weise das erste Glied einer homologen Reihe, entsprechend den Nitrilen der Fettsäuren, mit dem Unterschiede, dass sich die Kohlen- und Wasserstoff-Differenzen auf C_3H_6 beziehen. Ob die Blausäure durch Verdreifachung eine ähnliche Basis liefert, und welche Zersetzungsgase bei ihrer Bereitung auftreten würden, diese Untersuchung behalte ich mir für die nächste Zeit vor. In der aromatischen Reihe selbst hat man schon eine entsprechende Basis aus dem Benzonitril dargestellt, wie dies A. W. Hofmann in seiner Arbeit „über die Nitrile der Aminsäuren“ [1]) erwähnt. Meine Basis, für welche ich vorderhand den Namen Kyanmethin, analog dem schon bekannten Kyanäthin und

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1868. Nr. 15.

Kyaphenin vorschlage, gab, bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate.

a) 0,3680 Grm. Substanz gaben 0,7885 CO_2 + 0,2526 H_2O.
b) 0,31125 „ „ „ 93,5 CC Stickstoff bei 795mm u. 20°.

Berechnung auf 100		Versuch
C_6	— 58,50	58,44
H_9	— 7,35	7,62
N_3	— 34,15	33,88

Eine Dampfdichtebestimmung wurde nicht gemacht, da ja die Homologie mit dem Kyanäthin klar auf der Hand liegt. — Die Krystallformbestimmungen, wie sie Hr. Dr. Costa, Prof. der Mineralogie hier, ausführte, gab folgende Resultate. Krystallisirend im monoklinometrischen System zeigt sie sich als Pyramide mit rhombischer Basis, die Axe zu derselben in der Macrodiagonalebene geneigt.

Nach der Schreibweise Naumann's wird das Symbol der ganzen Verbindung ausgedrückt durch:

$$\frac{+\,Pn}{2} \cdot -\frac{P\infty}{2} \cdot \infty P . mP . 0.$$
a b c d

Wir betrachten das schneidende Prisma als rhombisch, wie das der Grundform entsprechende, indem es denselben Querschnitt mit der Base dieser Form zeigt. Deswegen bezeichnen wir es mit ∞P. Die Winkel, die beim Durchschnitt gebildet werden, haben den Werth von 110° 30′ und 69° 30′.

Das Prisma ∞P ist auf jeder seiner spitzen Kanten durch den anliegenden Seiten gleich geneigte Flächen abgestumpft, welche letztere wir als das Klinopinacoid m . P . 0 bezeichnen.

Das Prisma $\infty P . mP . 0$ ist auf beiden Enden durch drei Flächen begrenzt. Zwei derselben sind homolog und vereinigen sich in einer Scheitelkante und begrenzen mit den entsprechenden Homologen der entgegengesetzten Seite die positive Hälfte einer geneigten Pyramide mit unähnlicher Basis oder Klinopyramide, deren Symbol $\frac{+\,Pn}{2}$ ist. Die dritte Fläche, deren Combinationskante horizontal ist (d. h. Combination von dieser dritten Fläche mit dem Klinopinacoid m P. 0), vervollständigt mit der entgegengesetzten Homologen das Klinodoma $\frac{-\,P\infty}{2}$.

Winkelbestimmungen:

a über *a* = 122°. Kleinere Endkante von $\frac{+\text{Pn}}{2}$.

a über *b* = 113°. Combinationskante von $\frac{+\text{Pn}}{2}$. $\frac{-\text{P}\infty}{2}$.

a über *c* = 138° und 115°. Die fünfeckigen Flächen von $\frac{+\text{Pn}}{2}$ sind von zwei Seiten des Prismas ∞P geschnitten, sich unter dem halben Winkel vereinigend. Die angezeigten Werthe gelten für die ebenen Winkel der Combinationskanten.

a über *d* = 117° (?).

b über *c* = 166°. Die Combination von $\frac{-\text{P}\infty}{2}$ und ∞P giebt zwei gleiche Werthe für die Kanten.

b über *d* = 133°. Combinationskante von $\frac{-\text{P}\infty}{2}$ und mP.0. ist horizontal.

c über *d* = 124° 45′. Combinationskanten von ∞P und mP.0. sind gleich.

Der Krystall ist ungefärbt, halb durchscheinend, hat kaum Glanz auf den Seiten, welche etwas rauh sind, und ist leicht spaltbar wie es scheint in der Richtung der Endkante der Klinopyramide $\frac{\infty\text{Pn}}{2}$.

Das Kyanmethin löst sich leicht und reichlich in Wasser, deswegen fällt es aus den Salzlösungen durch Alkali nicht aus; weniger löslich ist es in Alkohol und Aether. Aber aus allen Lösungen krystallisirt es wasserfrei. Diese Basis schmilzt bei 180 bis 181°. und sublimirt dann ohne Zersetzung in feinen weissen Nadeln. Ihr Dampf wirkt stechend und zum Husten reizend; auf die Zunge gebracht hat sie einen bitteren Geschmack, dem Chinin vergleichbar. Diese Base zeigt solche Beständigkeit, dass man sie selbst mit Kalihydrat schmelzen kann, ohne sie zu zersetzen. Erhitzt man sie mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 180°, so zerlegt sie sich theilweise in Ammoniak und Essigsäure. Ersteres wurde erwiesen durch die Identität des Platinsalzes, in welchem 44,24 Proc. Pt gefunden wurden (verlangt für $(NH_4)_2PtCl_6$ 44,30 Proc.), die Essigsäure durch das charakteristische Silbersalz. Ebenso, aber schwieriger, zersetzt sie sich durch rauchende Jodwasserstoffsäure.

Um zu erfahren, wie schnell und in welcher Weise rauchende Jodwasserstoffsäure auf Acetonitril wirkt, erhitzte ich beide in einer zugeschmolzenen Glasröhre; schon nach 5 Stunden auf 120° erhitzt schied sich viel Jodammonium aus und die Lösung enthielt Essigsäure.

Oxydationsmittel wirken schwer auf die Base. Ueber ein Product derselben will ich nächstens mich aussprechen, so wie auch über eine grosse Anzahl von Einwirkungen, welche ich durch verschiedene Reagentien erzielt habe, und beschränkte mich heute nur auf die Beschreibung einiger Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Kyanmethin, durch Neutralisation der Basis mit Salzsäure erhalten, bildet schöne weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln, ist löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, und luftbeständig. Es sublimirt bei 200° bis 250° ohne zu schmelzen, während ein kleiner Theil sich zersetzt. Erhitzt man das mit KOH versetzte Salz nach dem Eindampfen zur Trockne, so sublimirt die Basis unzersetzt. Als analytische Belege gab das bei 100° getrocknete Salz folgende Zahlen:

0,2045 Grm. gaben 0.122 H_2O und 0,340 CO_2.

0,2535 Grm. gaben 0,2255 AgCl.

	Berechnet	Versuch
C_6	45,14	45,45
H_{10}	6,27	6,63
Cl	22,00	22,01
N_3	26,39	—
	100,00	

Dies führt zu der Formel $C_6H_9N_3HCl$.

Versetzt man eine concentrirtere Lösung derselben mit Platinchlorid, so scheidet sich sogleich ein gelbes Krystallpulver aus, welches die Chlorplatinverbindung des chlorwasserstoffsauren Salzes ist. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in Aether-Alkohol; aus der wässerigen Lösung krystallisirt dieselbe in schönen goldgelben langen Nadeln, deren Krystallformbestimmung in der nächsten Mittheilung veröffentlicht werden wird. Dieselben können oft einen ganzen Zoll Länge erreichen. Eine Platinbestimmung gab auf 0,27 Subst. 0,08025 Pt = 29,8 Proc., gemäss der Formel $2(C_6H_9N_3HCl).PtCl_4$, welche 30,05 Proc. verlangt; eine andere auf 0,06895 Subst. 0,0205 Pt = 29,73 Proc. Pt.

Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt ebenso.

Das jodwasserstoffsaure Kyanmethin stellt Krystalle dar, leichter löslich in Alkohol und Wasser, als das salzsaure. Erhitzt

man sie trocken, so entweicht zuerst HJ, dann J, und ölige Producte, bis sie sich gänzlich zersetzt. Die Krystalle ähneln etwas dem Gyps, und Hr. Dr. Costa führte davon eine Bestimmung aus, welche ich hier mittheile. Die Blätter, in denen dieses Salz erscheint, konnte man als stumpfe Prismen mit schiefwinkliger Basis auffassen; diese Form gehört wahrscheinlich dem di- oder triclinometrischen System an, und wäre eine aus drei Pinacoiden zusammengesetzte Verbindung, welche man $\underset{a}{0P} . \underset{c}{m\bar{P}0} . \underset{b}{m\breve{P}0}$ bezeichnen könnte. Demzufolge sind die grossen Blattseiten 0P; die an den grösseren Seiten des schiefwinkligen Parallelogramms anliegenden Flächen, welche 0P begrenzen, wären die Seiten von $m\bar{P}0$, und die entsprechenden an den kürzeren, die von $m\breve{P}0$.

Die Ebenen-Winkel sind bestimmt zu:

Fig. 2.

a über *b* = 135°, *a* über *b'* = 45°

a über *c* = 99°, *a* über *c'* = 82°

Der Schnitt von *b* und *c* konnte nicht bestimmt werden, doch scheint der gebildete Winkel von dem ebenen, der Seite *a* entsprechenden, wenig abzuweichen. Diese Krystalle vereinigen sich zu regulär gebildeten Zwillingen, indem die Zusammensetzungsebene parallel der Seite $m\bar{P}0$ und die Umdrehungsaxe eine darauf senkrechte Linie ist. Diese Zusammensetzung giebt ihnen eine lanzettförmige Gestalt. Spaltbar nach allen drei Dimensionen, parallel den Seiten, am wenigsten nach den von 0P, auf welchen auch der sonst brillante Glanz nicht so lebhaft ist, sind sie kaum durchscheinend, von gelblicher oder lichter Fleischfarbe.

Das salpetersaure Salz, durch Neutralisiren von Kyanmethin mit einer verdünnten Salpetersäure erhalten, stellt nach dem Umkrystallisiren ein neutrales Salz dar, ausgezeichnet krystallisirt, in büschelförmigen, oben schief zugespitzten Nadeln von brillantem Glanz, die schwerer löslich in kaltem Wasser sind. Bei etwa 200° zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen, unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes; dabei macht sich ein starker Geruch nach Acetamid bemerkbar, welches sich verdichtet und die bekannten nadelförmigen Krystalle darstellt. Eine Analyse gab ihm die Formel $C_6H_9N_3, NO_3H$.

Das neutrale schwefelsaure Salz $2\,C_6H_9N_3, SO_4H_2$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung sehr schwer. Durch überschüssige Schwefelsäure erhielt ich ein saures Salz mit 2 Mol.

SO_4H_2 beim Verdampfen unter der Luftpumpe, in schönen gelblich gefärbten, sehr zerfliesslichen und sauer reagirenden Krystallen; 0,256 Subst. gaben 0,372 $BaOSO_3$ = 49,89 Proc. SO_3.

Die Verbindung $C_6H_9N_3OH . SO_2OH + SO_4H_2$ verlangt 50,19 Proc. SO_3.

Das neutrale oxalsaure Salz krystallisirt in weissen Nadeln mit rhombischer Base; bei 100° getrocknet gab es analysirt folgende Resultate:

0,29215 Subst. gaben CO_2 0,539 und H_2O 0,157

0,2004 „ „ CaO 0,03325 entsprechend 26,67 Proc. $C_2O_4H_2$.

	Berechnet	Versuch
C_{14}	50,00	50,32
H_{20}	5,95	5,97
$C_2O_4H_2$	26,78	26,67

Die Krystalle geben bei 100° 9,50 Proc. Wasser ab, was $2H_2O$ entspricht, die Formel ist also $2C_6H_9N_3, C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

Erhitzt man es auf 222°, so schmilzt es unter starker Gas- und Wasserentwickelung; die Temperatur sinkt fortwährend, während ein krystallinisches Sublimat erscheint. Dieses wurde als identisch mit Kyanmethin sowohl durch den Platingehalt der betreffenden Verbindung, als durch Krystallisation und Schmelzpunkt erwiesen. Durch Neutralisation mit Essigsäure und Citronensäure erhielt ich die betreffenden Salze, welche aber wegen ihrer Schwerkrystallisirbarkeit nicht rein zu erhalten sind. Bestätigen muss ich aber, dass das essigsaure Salz, so wie das essigsaure Kyanäthin Kolbe's, beim Eindampfen Essigsäure verliert und basisch wird.

Die meisten dieser Resultate wurden in dem Laboratorium des Prof. Kolbe in Leipzig gewonnen, welchem ich für die in mannichfacher Hinsicht ertheilten Rathschläge herzlichst danke. Ebenso sage ich Hrn. Dr. Costa, Director und Prof. der Mineralogie am Polytechnicum in Lissabon, meinen Dank, welcher einige meiner best krystallisirten Verbindungen krystallographisch untersuchte und mit oben genannten Resultaten die Kenntniss dieser neuen Basis bereicherte.

XXXVI.

Ueber Schwefelcyanverbindungen.

Von Dr. L. Glutz.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. **153**, S. 310; 1870.)

Aus den neueren Untersuchungen Hofmann's: „Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther" geht unter anderem hervor, dass die Schwefelcyankörper durch nascirenden Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) unter Abscheidung des Cyans als Blausäure, resp. Methylamin, in die entsprechenden Mercaptane umgewandelt werden, und dass somit die Rhodanverbindungen einer directen Wasserstoffaufnahme, wie dies bei den Nitrilen erfolgt, mit dem angewandten Reductionsmittel, ohne Spaltung des Moleküls nicht fähig sind.

Die noch unerörterte Frage, ob die Wirkung anderer Wasserstoff abgebender Mittel dieselbe ist, und ob die Schwefelcyanverbindungen der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe, sowie die beiden bis jetzt sehr wenig untersuchten Verbindungen, die Persulfocyansäure und das Pseudoschwefelcyan, dasselbe Verhalten zeigen, zu beantworten, erschien mir um so wichtiger, als damit eine zweite Frage möglicherweise gleichzeitig Erledigung finden konnte; ich meine die Ueberführung des zweiwerthigen Schwefels der Schwefelcyanverbindungen in Verbindungen des vierwerthigen. Eine Vermuthung, die denn auch bestätigt wurde, wie die Resultate der vorliegenden Arbeit beweisen.

Verhalten des Schwefelcyanäthyls gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Nach den Beobachtungen von A. W. Hofmann [1]) zerfällt das Schwefelcyanäthyl, wenn es mit concentrirter Salzsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, in Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Jodwasserstoffsäure wirkt der Hauptsache nach in analoger Weise darauf ein.

Wenn in der Art verfahren wird, dass man ein erhitztes Gemenge von Wasser und Schwefelcyanäthyl auf frisch bereiteten Jod-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges., **2**, 109.

phosphor giesst, so bestehen die Zersetzungsproducte aus dem am Geruch schon leicht erkennbaren Aethylmercaptan, aus Carbonylsulfäthyl [$CO(SC_2H_5)_2$], welches als ölige Schicht auf der Oberfläche der concentrirten Lösung schwimmt und abgehoben werden kann, aus Kohlensäure und aus Jodammonium, das beim Eindampfen der Lösung auskrystallisirt.

Aus den letzten Mutterlaugen scheiden sich lange seideglänzende, aber stets braun gefärbte Nadeln aus, welche in reinem Wasser vollständig unlöslich, aber leicht löslich in Aether und Alkohol sind. Sie schmelzen schon beim Erhitzen unter Wasser und zersetzen sich ziemlich rasch, wobei der Geruch nach Schwefeläthyl bemerkbar wird. Die ätherischen und weingeistigen Lösungen derselben färben sich beim Stehen am Licht, schneller beim Erwärmen, dunkel, so dass es nicht gelingt, dieselben durch Abdunsten farblos zu bekommen.

Wird jedoch eine weingeistige Lösung der Krystalle bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und an einen kühlen Ort gestellt, so erscheint das Jodür wieder in der oben beschriebenen Form, oft in mehr als zolllangen Nadeln. Die Substanz lässt sich im trockenen Zustande unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich nach vorhergegangenem Schmelzen unter Abgabe vieler Joddämpfe.

Die Zusammensetzung und die chemischen Eigenschaften derselben konnten wegen der zu geringen Quantität nicht genügend ermittelt werden. Eine Jodbestimmung davon ergab 70,3 Proc. J, während die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\overset{IV}{S}J$, welche der Verbindung wahrscheinlich zukommt, 66,8 Proc. verlangt.

Da das Cyan in vielen Verbindungen die Bestandtheile der Haloïdwasserstoffsäuren aufzunehmen vermag (ich erinnere an die Verbindung der Bromwasserstoffsäure mit Acetonitril), so war zu vermuthen, dass die erhaltene Substanz jodwasserstoffsaures Rhodanäthyl (C_2H_5SCNHJ) sein könnte. Aber abgesehen davon, dass dieser Körper nur 59,1 Proc. J verlangt, widerspricht dem auch ein dahin zielender Versuch.

Als in eine ätherische Lösung von Rhodanäthyl trockene Jodwasserstoffsäure eingeleitet wurde, erfolgte unter beträchtlicher Wärmeentwickelung sofort Vereinigung. Das Additionsproduct setzte sich als eine gelbe krystallinische Masse zu Boden, und erhielt sich, so lange es mit der Luft nicht in Berührung kam, unverändert. An der Luft jedoch färbte es sich sehr bald braun und zersetzte sich allmählich in Jodwasserstoffsäure und Rhodanäthyl; ein Zerfall, der mit Wasser beinahe momentan erfolgte.

Derivate des Schwefelcyanäthylens.

Wesentlich verschieden von den Monoschwefelcyanverbindungen verhalten sich die Rhodanide der zweiatomigen Kohlenwasserstoffe. Den bis jetzt einzigen Repräsentanten dieser Classe, das von Buff zuerst dargestellte Schwefelcyanäthylen, erhält man in beliebiger Menge, wenn die weingeistige Lösung der entsprechenden Quantitäten von Rhodankalium und Aethylenbromid zwei bis drei Stunden am aufrecht stehenden Kühler gekocht wird. Die Ausbeute mit Aethylenchlorid dagegen ist eine sehr unbedeutende.

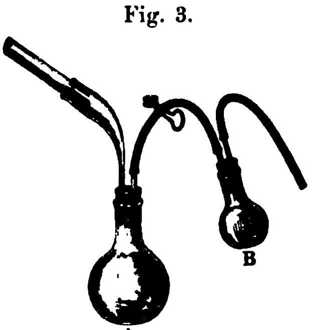
In der Absicht, durch Behandlung des Schwefelcyanäthylens mit Jodwasserstoffsäure zu Aethylendisulfinjodür zu gelangen, wie die Gleichung

$$C_2H_4\begin{cases}SCN\\SCN\end{cases} + 4\,HJ = C_2H_4\begin{cases}SH_2J\\SH_2J\end{cases} + 2\,CNJ$$

ausdrückt, habe ich zu frisch bereitetem Jodphosphor eine heisse wässerige Lösung des Schwefelcyanäthylens gebracht. Da man ohne besondere Vorsichtsmaassregeln bei der sogleich eintretenden heftigen Einwirkung Verlust an Material erleiden würde, so erschien das folgende Verfahren am zweckentsprechendsten.

Ein ein halbes Liter fassender starkwandiger Kolben *A*, in dem sich 100 Grm. PJ_3 und 30 Grm. trockenes Schwefelcyanäthylen befinden, ist vermittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens mit einem aufrecht stehenden weiten Kühlrohr in Verbindung gebracht; durch die zweite Bohrung ist ein kurzes Glasrohr geschoben, welches vermittelst Kautschukschlauch und Glasröhre mit dem Kolben *B* in Verbindung steht, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich ist. In die zweite Oeffnung des Kolbens *B* ist eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden desselben eingeführt. Der verbindende Schlauch zwischen *A* und *B* ist mit einem Quetschhahn versehen und die längere Röhre des Kolbens *B* mit einem Kautschukschlauch.

Fig. 3.



Man erhitzt ungefähr 100 Grm. Wasser im Kolben *B* bis zur Siedehitze und bringt sodann diesen Kolben *B* senkrecht über den Kolben *A*. Durch Blasen an dem freien Kautschukende und gleichzeitiges Oeffnen des Quetschhahns wird das Wasser in einigen Se-

cunden in den Kolben *A* getrieben, worauf man mit dem Quetschhahn sofort wieder abschliesst.

Die Einwirkung ist gleich dermaassen heftig, dass die Hälfte der Flüssigkeit in den Kühler hinaufgeschleudert wird; sie mässigt sich aber schnell, so dass innerhalb einer Minute das Kühlrohr seinen Inhalt dem Kolben wieder zurückgegeben hat. Durch äussere Wärmezufuhr erhält man die Flüssigkeit noch 15 bis 30 Minuten lang im Kochen, wobei die schwarzbraune Farbe der Lösung zusehends an Intensität verliert und hell und durchsichtig wird.

Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Umwandlungsproduct in zackigen lang gestreckten Krystallaggregaten ab. Aus der eingedampften Mutterlauge krystallisirt eine zweite Portion davon heraus, während die letzten Krystallisationen aus Jodammonium bestehen. Bei einem zweiten Versuch wurde zugleich constatirt, dass beim Process Kohlensäure frei wird.

Die neugebildete Substanz wurde zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und dadurch in Form von rein weissen, diamantglänzenden, zolllangen Prismen erhalten, welche bei Luftabschluss den Glanz und die Farbe beibehalten, am Lichte dagegen nach und nach gelb werden.

Der Verbindung kommt nach den ausgeführten Analysen die empirische Formel $C_3H_6S_2NJ$ zu.

I. 0,7713 Grm. gaben 0,4147 CO_2 = 0,1131 C, und 0,1748 H_2O = 0,01942 H.

II. 0,7671 Grm. gaben 0,4096 CO_2 = 0,111709 C, und 0,1742 H_2O = 0,01935 H.

III. 0,2344 Grm. gaben 0,4405 $BaSO_4$ = 0,0605 S.

IV. 1,3765 Grm. gaben 67 CC. N bei 4° und 768 mm. Barom. = 66,20 CC. bei 0° und 760 mm., entsprechend 0,08305 N.

V. 0,3752 Grm. gaben 0,3578 AgJ = 0,19336 J.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C	36	14,57	14,66	14,56	—	—	—
H	6	2,43	2,52	2,53	—	—	—
S	64	25,91	—	—	25,89	—	—
N	14	5,67	—	—	—	6,03	—
J	127	51,42	—	—	—	—	51,53
	247	100,00					

Die Nebenproducte, Kohlensäure und Jodammonium, rühren von der Abspaltung und Auflösung des einen Cyans im Schwefelcyanäthylen her, während das zweite Cyan unberührt geblieben ist; ferner ist der zweiwerthige Schwefel der angegriffenen Rhodangruppe durch Addition von Jodwasserstoffsäure in den vierwerthigen übergegangen, wie folgende Bildungsgleichung verdeutlichen mag:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)' \\ CN\end{matrix}\right\}S}_{\text{Schwefelcyanäthylen}} + 2\,HJ + 2\,H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN') \\ H \\ H\end{matrix}\right\}\overset{IV}{S}J}_{\text{Neue Verbindung}} + CO_2 + NH_4J$$

Die Verbindung, welche ich mit Rhodanäthylsulfinjodür bezeichnen will, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist aus diesen Lösungen durch ihre ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit wieder zu gewinnen. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen dasselbe nur spurenweise. Durch ihr Verhalten gegen concentrirtes Ammoniak charakterisirt sie sich in bemerkenswerther Weise. Werden einige Krystalle damit in der Kälte zusammengebracht, so lösen sie sich beim Umrühren rasch auf und zugleich beginnen lange glänzende Nadeln wieder herauszukrystallisiren, wenn die Temperatur der Lösung niedrig genug gehalten wird. Da auf Zusatz von Säuren wieder das ursprüngliche Jodür erscheint, so wird der Ammoniakkörper ein einfaches Additionsproduct von der Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)' \\ NH_4 \\ H\end{matrix}\right\}SJ$ sein. Ihre leichte Zersetzbarkeit verhinderte, diese Ansicht durch analytische Belege zu bekräftigen.

Das Rhodanäthylsulfinjodür verträgt eine Temperatur von 100°; später schmilzt es und zersetzt sich dann unter Abgabe von Jod und stark riechenden schwefelhaltigen Producten.

Die stärkeren Alkalien bewirken eine tief eingreifende Zersetzung der neuen Sulfinverbindung. Eine weisse amorphe Masse, welche viel Aehnlichkeit mit Schwefeläthylen besitzt, scheidet sich aus und zugleich entweicht ein unangenehm riechendes Gas, das ebenfalls beim Kochen des Rhodanäthylens mit starker Natronlauge entsteht. — Merkwürdiger Weise wirkt nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) nicht verändernd darauf ein, wie aus Nachfolgendem genügend erhellt.

Rhodanäthylsulfinchlorür.

Wenn man Schwefelcyanäthylen mit einem Ueberschuss von Zinn und concentrirter Salzsäure eine Stunde lang erhitzt hat, so

krystallisirt aus der abgegossenen klaren Lösung neben kleinen Mengen der Muttersubstanz das schwerlösliche Zinndoppelsalz des Rhodanäthylsulfinchlorürs in dünnen glänzenden Prismen aus:

$$[(C_2H_4SCN)'SH_2Cl]_2 + SnCl_2$$

Der Bildungsprocess ist demjenigen des Rhodanäthylsulfinjodürs vollkommen entsprechend, und ist dabei der nascirende Wasserstoff in keiner Weise betheiligt; wie denn auch das Rhodanäthylsulfinchlorür $(C_2H_4SCN)'SH_2Cl$ schon dann entsteht, wenn das Schwefelcyanäthylen längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht wird. Zur Reindarstellung des Sulfinchlorürs ist es jedoch einfacher, mit Zinn und Salzsäure zu operiren, weil man in der Schwerlöslichkeit des Zinndoppelsalzes ein gutes Mittel in der Hand hat, die in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung schnell von dem ebenfalls entstandenen Chlorammonium zu trennen. Das Zinnchlorürdoppelsalz wird einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und nachher mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeengte Filtrat gesteht zu einer Krystallmasse feiner, strahlig gruppirter Blättchen des freien Chlorürs. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in perlmutterglänzenden feinen Schüppchen.

Seine wässerige, auf 40° bis 50° erwärmte, mässig concentrirte Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid nach kurzer Zeit eine gut ausgebildete, intensiv gelbroth gefärbte Krystallisation des entsprechenden Platindoppelsalzes:

$$[(C_2H_4SCN)'SH_2Cl]_2 + PtCl_4$$

0,3053 Grm. gaben 0,0907 Platin, entsprechend 29,71 Proc., während die Formel 30,14 Proc. verlangt.

Das Platindoppelsalz ist in trockenem Zustande beständig, scheint sich dagegen, mit Wasser längere Zeit gekocht, zu zersetzen. Aus einer mit Salzsäure und Salpetersäure angesäuerten Lösung krystallisirt das Doppelsalz nicht mehr, wie aus der wässerigen Lösung, in spiessigen, durch einander gewirkten Blättchen, sondern nach längerem Stehen in rundlichen, vielseitig abgeplatteten, hochroth gefärbten Körnern.

Das Jod und mehr noch das Chlor im Rhodanäthylsulfinjodür resp. Chlorür gestatten den doppelten Austausch mit anderen Säureresten leicht.

Das salpetersaure Rhodanäthylsulfinoxyd

$$(C_2H_4SCN)'SH_2ONO_2 + \frac{1}{2}H_2O$$

bildet sich beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung von Rhodanäthylsulfinchlorür und salpetersaurem Silberoxyd. Das Fil-

trat von dem ausgeschiedenen Chlorsilber kann zuerst über freiem Feuer eingedampft werden und wird zuletzt die Concentration auf dem Wasserbade weiter fortgesetzt. Beim Erkalten schiesst das salpetersaure Salz in grossen, zu Tafeln ausgebildeten Krystallen an, die durch Abtrocknen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge vollständig befreit werden. Eine Kohlenstoff- und eine Wasserstoffbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes entsprachen der beigegebenen Formel.

0,4534 Grm. gaben 0,3033 CO_2 = 0,082718 C, und 0,1535 H_2O = 0,01705 H.

	Berechnet	Gefunden
C	18,84	18,24
H	3,66	3,84

Der etwas zu niedrig befundene Kohlenstoffgehalt mag in einer partiellen Oxydation während des Eindampfens seinen Grund haben, wenigstens hatte die Lösung eine saure Reaction angenommen.

Das schwefelsaure Rhodänäthylsulfinoxyd bildet sich, der Entstehung des salpetersauren Salzes entsprechend, mit schwefelsaurem Silberoxyd, und ist ein Körper, der aus dem stark eingeengten Filtrat nach längerem Stehen über Schwefelsäure in leicht zerfliesslichen Krystallen feste Form annimmt.

Das Rhodanäthylsulfinrhodanür $(C_2H_4SCN)'SH_2SCN$ entsteht auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Rhodankalium zu einer concentrirten Auflösung des Rhodanäthylsulfinchlorürs oder -Jodürs. Bei dem ersteren findet der Platzwechsel zwischen Chlor und Rhodan (SCN) schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, beim Jodür erfordert der vollständige Umtausch längeres Kochen. Das verhältnissmässig schwerlösliche Rhodanür krystallisirt in dicht aneinander gelagerten dünnen Lamellen, so dass das Aussehen der ganzen Krystallisation demjenigen vieler wildwachsender Schwämme ähnlich ist.

I. 0,4372 Grm. gaben 0,4307 CO_2 = 0,117463 C, und 0,1402 H_2O = 0,01557 H.

II. 0,2928 Grm. gaben 0,2910 CO_2 = 0,07936 C, und 0,0961 H_2O = 0,01055 H.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	26,96	26,86	27,10
H	3,36	3,56	3,60

Substanz I. war aus Rhodanäthylsulfinjodür und Substanz II. aus dem Chlorür dargestellt.

Setzt man zu einer Lösung der beschriebenen Sulfinverbindung chromsaures Kali, so bildet sich ein chromsaures Salz; es entsteht bei gehöriger Concentration ein Netzwerk von Federfahnen ähnlichen Krystallen, welche beinahe dieselbe Farbe wie das saure chromsaure Kali besitzen. In der wässerigen Lösung färben sie sich bald braun und schwarz; schnell zwischen Fliesspapier und über Schwefelsäure getrocknet halten sie sich unverändert.

Mit salpetrigsaurem Kali bekommt die wässerige Lösung des schwefelsauren Rhodanäthylsulfinoxyds eine schön violette Farbe.

Das freie Rhodanäthylsulfinoxyd, $(C_2H_4SCN)'SH_2OH$, habe ich vergeblich versucht darzustellen. Bei der Behandlung des Jodürs und Chlorürs mit frisch bereitetem Silberoxyd in wässeriger Lösung bekam, auch bei Anwendung äquivalenter Mengen, die Lösung statt einer alkalischen eine saure Reaction. Ein Versuch mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat hatte dasselbe Resultat zur Folge. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die beiden direct an den Schwefel gebundenen Wasserstoffatome oxydirenden Einflüssen sehr leicht unterliegen und die freie Basis somit eine sehr unbeständige Verbindung sein wird.

Auffallend ist, dass nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) die noch unveränderte Rhodangruppe (SCN) in keiner der beschriebenen Verbindungen angreift. Es gelingt auch nicht, durch weitere Behandlung des Rhodanäthylsulfinjodürs mit starker Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren bei höherer Temperatur die zweite Rhodangruppe — SCN in — SH_2J überzuführen. Mehrere dahin zielende Versuche haben eine weiter gehende Zersetzung des Ganzen herbeigeführt.

Man ist somit zu der Ansicht berechtigt, den beiden Rhodanen des Schwefelcyanäthylens ungleiche Functionen und vielleicht verschiedene Stellung zuzuschreiben.

Die Entstehungsweise und die Eigenschaften der beschriebenen Derivate des Schwefelcyanäthylens lassen dasselbe als ein Schwefelcyanäthyl auffassen, worin ein Wasserstoff durch Rhodan (SCN) ersetzt ist, als ein Rhodanäthylschwefelcyanür:

$$\left.\begin{matrix}(CH_2SCN)'\\ H_2\end{matrix}\right\} CSCN,$$

und der genaue chemische Ausdruck seiner Derivate, als deren Repräsentant hier das Jodür figuriren mag, wäre demnach durch folgende Formel gegeben:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CH_2SCN)'\\ H_2\end{matrix}\right\} C\\ H_2\end{matrix}\right\} \overset{IV}{S}J$$

Die beschriebenen Verbindungen gehören einer Körperclasse an, die mit der Entdeckung des Triäthylsulfinjodürs ihren ersten Repräsentanten erhalten hat, und sie verdienen deswegen besonderes Interesse, weil mit ihnen zum erstenmal Sulfinverbindungen vorliegen, worin zwei Affinitäten des vierwerthigen Schwefels durch Wasserstoff direct befriedigt sind.

Die oben ausgesprochene Ansicht über die chemische Constitution des Schwefelcyanäthylens veranlasste mich, die Umwandlungen, welche dasselbe mit saurem schwefligsaurem Natron erfährt, etwas eingehender zu untersuchen.

Ich glaubte, dass die Umsetzung der beiden Substanzen im Sinne der Gleichung I. oder II. erfolgen würde:

$$\text{I.}\quad (C_2H_4SCN)'SCN + HSO_2ONa = HSCN + (C_2H_4SCN)'SO_2ONa$$

oder

$$\text{II.}\quad (C_2H_4SCN)'SCN + HSO_2ONa = HCN + [(C_2H_4SCN)'S]'SO_3Na$$

Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure liessen sich während der Einwirkung und nach derselben (Eisenchloridreaction und Geruch) leicht nachweisen, die Hauptproducte aber gehören einem anderen Processe an.

Wenn Schwefelcyanäthylen mit einem Ueberschuss möglichst concentrirten sauren schwefligsauren Natrons gemengt und dann bis zum beginnenden Aufwallen erhitzt wird, so ist ein beträchtlicher Theil desselben in Lösung gegangen, während die ungelöste Portion als ölige Flüssigkeit an der Oberfläche herumschwimmt. In dieser Phase lässt die Einwirkung nicht mehr lange auf sich warten, und so wie sie sich durch ein stärkeres Kochen der Flüssigkeit bemerkbar macht, thut man gut, die Wärmezufuhr von aussen zu unterbrechen. Steigt die Temperatur zu hoch, dann bilden sich sehr rasch schwarze schmierige Producte. Bei vorsichtig geleitetem Versuch sieht die Lösung gelbbraun aus und riecht schwach nach Blausäure. Beim Erkalten setzt sich am Gefässboden eine körnige harte Krystallisation an, welche aus dem Natronsalz einer eigenthümlich zusammengesetzten Säure besteht. Die Mutterlauge wurde davon abgegossen und das anhaftende schwefligsaure und schwefelsaure Natron durch Schwenken mit kaltem Wasser, in welchem das Salz sehr schwer löslich ist, weggenommen.

Beim Versuch, das Natronsalz mit wenig siedendem Wasser umzukrystallisiren, zersetzte sich dasselbe zum Theil; besser ging es auf die Weise: dasselbe in einer etwas grösseren Menge Wasser, das auf 50° bis 60° erwärmt war, zu lösen, und dann mit ungefähr

dem gleichen Volumen Alkohol zu versetzen. Aus der weingeistigen Lösung scheiden sich sofort weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln des reinen Salzes aus. Dasselbe wurde zwischen Fliesspapier und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,657 Grm. gaben 0,0841 CO_2 = 0,022936 C, und 0,0753 H_2O = 0,00836 H.

II. 0,2988 Grm. gaben 0,5886 $BaSO_4$ = 0,080837 S.

III. 0,626 Grm. gaben (mit Natronkalk geglüht) 0,0245 N.

IV. 0,361 Grm. gaben 0,2166 Na_2SO_4 = 0,07016 Na.

Nach der Formel ($CNS_3H_4Na_3O_{10}$)

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	12	3,38	3,49	—	—	—
H	4	1,12	1,27	—	—	—
S	96	27,03	—	27,05	—	—
N	14	3,95	—	—	3,91	—
Na	69	19,4	—	—	—	19,40
O	160	—	—	—	—	—
	355					

Aus den Daten der Analysen ersieht man, dass auf die Elemente eines Moleküls Cyansäurehydrat die Elemente dreier Moleküle sauren schwefligsauren Natrons kommen (CONH + 3 SO_3NaH).

Das Aethylen des Schwefelcyanäthylens findet sich in der neuen Säure nicht vor, und als Material zum Aufbau des organischen Radicals der Säure haben nur das Cyan desselben und die Elemente des Wassers gedient. Aus Mangel an Beweisgründen unterlasse ich es hier, anzudeuten, wie man sich allenfalls die näheren Bestandtheile dieses grossen Atomcomplexes gruppirt denken kann.

Wie schon oben bemerkt wurde, verträgt das Natronsalz anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung ohne theilweise Zersetzung nicht. Es bildet sich dabei unter Entwickelung kleiner Mengen eines unangenehm riechenden Gases schwefelsaures Natron. Im trockenen Zustand verträgt es eine Temperatur von 140°; darüber hinaus erhitzt wird es langsam zerstört. Seine concentrirte wässerige Lösung giebt, mit stärkeren Säuren versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur keine schweflige Säure ab, und erst beim Erhitzen auf 100° wird solche in bedeutendem Maasse frei.

Wenn man die sehr stark verdünnte wässerige Lösung des Natronsalzes (auf 1 Grm. 1½ Liter H_2O) mit einer verdünnten Chlorbariumlösung versetzt, so scheidet sich das entsprechende

Barytsalz sofort in Gestalt eines weissen, aus feinen Nadeln bestehenden lockeren Niederschlages ab. Es ist in Wasser beinahe ganz unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit wie das Natronsalz. Der unzersetzte Theil krystallisirt beim Erkalten in feinen Nädelchen heraus.

Das mit Hülfe der Bunsen'schen Luftpumpe gut ausgewaschene Barytsalz wurde getrocknet und analysirt:

I. 1,3266 Grm. gaben 0,1183 CO_2 = 0,03226 C, und 0,1481 H_2O = 0,01645 H.

II. 1,145 Grm. gaben (mit Natronkalk geglüht) 0,0308 N.

III. 0,3287 Grm. gaben 0,2313 $BaSO_4$ = 0,1360 Ba.

Die Formel $[CNS_3H_4O_{10}]_2Ba_2$

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
C	24	2,44	2,43	—	—
H	8	0,81	1,24	—	—
N	28	2,84	—	2,70	—
S	192	—	—	—	—
Ba	411	41,81	—	—	41,37
O	320	—	—	—	—
	983				

Das trockene Salz wird von verdünnter Salzsäure klar aufgelöst und auf Zusatz von Ammoniak in undeutlichen Krystallen wieder niedergeschlagen. In der ursprünglichen Mutterlauge des Natronsalzes befindet sich noch neben geringen Mengen der auskrystallisirten Verbindung in verhältnissmässig viel grösserer Menge das Natronsalz einer zweiten Säure vor. Um es rein zu bekommen, versetzt man die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol. Die letzten Reste des beschriebenen Natronsalzes hängen sich an den Gefässwänden fest, und die abgegossene Salzlösung wird nun auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der zweite Körper in durcheinander gewachsenen Krystallaggregaten ab, und ist, je nach der ursprünglich angewandten Quantität des sauren schwefligsauren Natrons, mehr oder weniger mit diesem und schwefelsaurem Natron verunreinigt. Man krystallisirt dann ein- bis zweimal aus verdünntem Weingeist um und erhält dadurch das Salz in perlmutterglänzenden weissen Schüppchen.

I. 1,3329 Grm. gaben 0,3605 CO_2 = 0,098318 C, und 0,3010 H_2O = 0,33444 H.

II. 1,4375 Grm. gaben 0,3868 CO_2 = 0,10549 C, und 0,3250 H_2O = 0,03610 H.

III. 0,4317 Grm. gaben 0,1862 Na_2SO_4 = 0,06031 Na.
IV. 0,3621 Grm. gaben 0,1538 Na_2SO_4 = 0,04982 Na.
V. 0,4434 Grm gaben 1,463 $BaSO_4$ = 0,200927 S.
VI. 0,2087 Grm. gaben 0,696 $BaSO_4$ = 0,09558 S..

In Procenten ausgedrückt ergeben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	7,37	7,34	—	—	—	—
H	2,51	2,51	—	—	—	—
S	—	—	—	—	45,32	45,80
Na	—	—	13,97	13,76	—	—

Die Bestimmung des Schwefels bot insofern Schwierigkeiten, als ein Theil desselben den kräftigsten Oxydationsmitteln hartnäckig widersteht. Zwei Bestimmungen (mit Kalk und Sauerstoff) ergaben 39 und 40 Proc. S, und mehrere nach der Methode von Carius ausgeführte Analysen, wo mit Salpetersäure von 1,38 specif. Gew. und chromsaurem Kali 6 bis 7 Stunden lang auf 200° im Oelbad erhitzt wurde, ergaben zwischen 42 und 43 Proc. S.

Bei Bestimmung V. ist die Substanz mit starker Salpetersäure mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120° erhitzt, und nachher mit Soda im Ueberschuss neutralisirt, eingedampft und geschmolzen worden. Bestimmung VI. ist mit Chlor in alkalischer Lösung bewerkstelligt. Die Säure ist stickstofffrei. Die erhaltenen Zahlen lassen sich keineswegs mit einer einfachen Formel in Einklang bringen.

Die Entstehungsweise einer Säure mit der chemischen Constitution, wie die Formel

$$C_2H_4\begin{cases}SSOONa\\SSOONa\end{cases}$$

ausdrückt, liesse sich mit derjenigen der zuerst beschriebenen Säure sehr gut im Sinne nachstehender Gleichung in Einklang bringen:

$$C_2H_4\begin{cases}SCN\\SCN\end{cases} + 8\left(SO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}\right) = C_2H_4\begin{cases}SSOONa\\SSOONa\end{cases}$$
$$+ 2\,(CNOH + 3\,SO_3NaH).$$

In Verbindung mit 2 Molekülen Krystallwasser verlangt sie jedoch:

7,97 Proc. C; 2,65 H; 42,40 S; 15,23 Na.

Die analytischen Resultate stimmen aber ganz gut mit einer Formel, welche zwei Moleküle dieser Säure, durch ein Atom Schwefel vereinigt, enthält.

Die Formel ($C_4H_{10}S_9Na_4O_{12}$) verlangt:

C	48	7,55
H	16	2,51
S	288	45,30
Na	92	14,46
O	192	—
	636	

Das Natronsalz der schwefeläthylenschwefligen Säure, wie ich die neue Verbindung nennen will, fängt bei 90° an sich zu zersetzen. Seine wässerige Lösung giebt auf Zusatz von HgCl eine milchige Trübung, mit $AgONO_5$ einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird und sich in Salpetersäure sehr schwer auflöst.

Blei-, Baryt- und Kalklösungen geben keine Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem trockenen Natronsalz beim Erwärmen schweflige Säure.

XXXVII.

Schwefelharnstoff aus Persulfocyansäure.

Von Dr. L. Glutz.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 154, S. 39; 1870.)

Die zum Versuche verwendete Persulfocyansäure oder Ueberschwefelblausäure, wie sie Liebig genannt hat, wurde durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Rhodankaliumlösung mit dem sechsfachen Volumen concentrirter Salzsäure dargestellt. Um eine gute Ausbeute zu bekommen, ist es nothwendig, das Gemisch zwei Tage lang ruhig stehen zu lassen. Hernach wird die mit viel Chlorkalium vermengte gelbe Masse bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs mit Wasser gekocht und mit der Bunsen'schen Pumpe gut ausgewaschen. Es ist sehr langwierig, grössere Mengen der Säure aus Wasser, in welchem sie äusserst schwer löslich ist, umzukrystallisiren. Man gelangt schneller zu einem reinen Prä-

parat, wenn man die vom Filter genommene gelbe Masse in starkem Ammoniak auflöst, die Lösung hernach mit dem 15- bis 20fachen Volumen Wasser verdünnt, das Ganze zum Sieden erhitzt und mit verdünnter heisser Salzsäure ausfällt. In wenigen Secunden gesteht die Flüssigkeit zu einem Netzwerk langer dünner Nadeln, die einen lebhaften Goldglanz besitzen.

20 Grm. der getrockneten Persulfocyansäure wurden nach derselben Weise mit nascirender Jodwasserstoffsäure behandelt, wie bei der Darstellung des Rhodanäthylsulfinjodürs angegeben ist. Die Einwirkung verläuft ebenfalls sehr heftig. Aus dem oberen Ende des Kühlrohrs entweicht Schwefelwasserstoff und ein leicht flüchtiger Stoff, der sich als ölige Flüssigkeit zum Theil im Kühlrohr verdichtet. Nach dem ersten Aufwallen wird dann so lange über freiem Feuer erhitzt, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat; sie wird auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft und an einen kühlen Ort gestellt. Nach einer Stunde ist der Boden des Gefässes mit schuppenförmig über einander gelagerten Krystallen bedeckt. Dieselben wurden auf Gypsplatten von der Mutterlauge befreit und zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Krystalle bilden tafelförmige Platten und sehen wachsartig aus.

I. 1,131 Grm. gaben 0,2473 CO_2 = 0,06744 C, und 0,2588 H_2O = 0,02874 H.

II. 0,6049 Grm. gaben 0,7123 $BaSO_4$ = 0,097827 S.

Die Formel: (CSH_5N_2J)

	verlangt		gefunden I.	gefunden II.
C	12	5,89	5,96	—
H	5	2,45	2,54	—
S	32	15,68	—	16,17
N	28	—	—	—
J	117	—	—	—
	204			

Der Process verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2S_3H_2N_2 + H_2 + HJ - CS_2 = CSH_5N_2J$$

Persulfocyansäure — Neue Verbindung

Die ölige Flüssigkeit, welche beim Bildungsprocess im Kühlrohr verdichtet wurde, ist Schwefelkohlenstoff, wovon ein paar Tropfen mit starker alkoholischer Kalilauge sofort den charak-

teristischen Niederschlag von xanthogensaurem Kali absetzten. Der in nicht unbedeutender Masse auftretende Schwefelwasserstoff ist zweifelsohne ein Product der Wechselwirkung zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Jodwasserstoffsäure.

Der Gang des Processes liegt somit klar vor Augen, und es war auch nicht schwer zu erkennen, dass hier das jodwasserstoffsaure Salz des Schwefelharnstoffs vorliegt:

$$\left.\begin{matrix}(CSH_2N)' \\ H_2\end{matrix}\right\} NHJ$$

Eine wässerige Lösung davon giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber, neben dem amorphen Jodsilber, einen aus zusammenhängenden seideartigen Nadeln bestehenden voluminösen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen braun und schwarz wurde, in salpetersäurehaltigem Wasser dagegen sich umkrystallisiren liess. Wie man aus den Angaben Reynolds'[1]) entnehmen kann, stimmt das beschriebene Verhalten mit demjenigen der Silberverbindung des Schwefelharnstoffs überein.

Die Reactionen mit Gold-, Platin- und Quecksilberlösung, sowie mit freier Salpetersäure, die Reynolds noch beschreibt, hatten bei der Gegenwart von Jod keinen Anspruch auf Deutlichkeit; sie verfehlten aber nicht, bei dem im Nachfolgenden zu beschreibenden chlorwasserstoffsauren Schwefelharnstoff den gezogenen Schluss in überzeugender Weise zu bestätigen.

Chlorwasserstoffs. Schwefelharnstoff $\left.\begin{matrix}(CSH_2N) \\ H_2\end{matrix}\right\} NHCl$.

In ganz analoger Weise, wie die Jodwasserstoffsäure, wirkt nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) auf die Persulfocyansäure ein. Wenn man die Reduction in einem Kolben vornimmt, der mit einem aufrecht stehenden Kühler in Verbindung gebracht ist, so sammelt sich der abgeschiedene Schwefelkohlenstoff sehr bald im Kühler an, und eben so ist die Schwefelwasserstoffabgabe keine unbedeutende. Die gelbe Masse der Persulfocyansäure färbt sich roth und verschwindet zusehends. Die vom unverbrauchten Zinn abgegossene Lösung scheidet beim Erhalten ein verhältnissmässig schwer lösliches Zinndoppelsalz aus, welches in strahligen Krystallgruppen die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Zur Gewinnung der zinnfreien Verbindung wurde in viel Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Zinn herausgefällt. Das stark auf dem Wasserbade eingeengte Filtrat erstarrte zu einem Brei unregelmässiger

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **150**, 225.

Krystallblättchen, die auch in Alkohol löslich sind und daraus in prismatischen Gestalten krystallisiren.

Ihre wässerige Lösung giebt, wenn in der Art verfahren wird, wie Reynolds es für den freien Schwefelharnstoff angiebt, denselben rothen Niederschlag des Platindoppelsalzes.

Eine Platinbestimmung erweist, dass demselben auch eine gleiche Zusammensetzung zukommt.

0,5166 Grm. gaben 0,2248 Pt, entsprechend 43,50 Proc. Pt.
Reynolds fand . . . . 43,18 „ „
Formel $C_2 S_2 H_8 N_4 Pt Cl_3$ verlangt . . . . . 43,15 „ „

Zur besseren Vergleichung habe ich nach den Angaben Reynolds' den Schwefelharnstoff dargestellt und denselben in die chlorwasserstoffsaure Verbindung übergeführt. Reynolds giebt zwar an, dass es ihm nicht gelungen sei, den salzsauren Schwefelharnstoff darzustellen; derselbe lässt sich aber vermittelst des Zinndoppelsalzes leicht erhalten. Man braucht nur die wässerige Lösung des Schwefelharnstoffs mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür zu versetzen und das Zinn mit Schwefelwasserstoff auszufällen. Das Filtrat davon enthält das chlorwasserstoffsaure Salz und ist mit demjenigen aus Persulfocyansäure dem äusseren Ansehen und dem chemischen Verhalten nach identisch.

Mit Quecksilberchloridlösung geben beide einen weissen krystallisirten Niederschlag, der aus verdünnter heisser Lösung erst nach einiger Zeit sich in deutlichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln absetzt. Mit Zinnchlorür entsteht bei beiden ein in gleichartigen Krystallen anschiessendes Doppelsalz. Das eine wie das andere giebt mit Silberlösung die neben dem Chlorsilber leicht bemerkbare Silberverbindung des Schwefelharnstoffs, und endlich mit Salpetersäure allein geben sie unter denselben Umständen eine ganz conforme Krystallisation des salpetersauren Salzes.

XXXVIII.

Persulfocyansäure und Anilin.

Von Demselben.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 154, S. 44; 1870.)

Eine Verbindung, welche die Persulfocyansäure mit Anilin eingeht, scheint ebenfalls in naher Beziehung zu dem Schwefelharnstoff zu stehen, indem dieselbe, ihrem chemischen Verhalten gemäss, wahrscheinlich in die Classe der substituirten Schwefelharnstoffe gehört.

Ueber 100⁰ erhitztes Anilin löst, unter sehr unbedeutender Schwefelwasserstoffabgabe, ungefähr die Hälfte seines Gewichts an reiner Persulfocyansäure, und erstarrt unmittelbar nachher zu einer grauen Masse, welche beim Erkalten vollständig fest wird. Dieselbe löst sich zum grössten Theil in kochendem Alkohol auf und krystallisirt bei ruhigem Stehen in perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Behufs der vollständigen Reindarstellung ist es aber nothwendig, die Substanz 4- bis 5mal aus Alkohol umzukrystallisiren, weil in den Mutterlaugen, und besonders in den ersten, Nebenproducte zurückbleiben, die beim Eindampfen in Form einer gummösen Masse zum Vorschein kommen.

Nach den ausgeführten Analysen kommt der Verbindung die empirische Formel $C_8H_9S_2N_3$ zu.

I. 0,306 Grm. gaben 0,5116 CO_2 = 0,157709 C, und 0,1263 H_2O = 0,014033 H.

II. 0,2173 Grm. gaben 0,3617 CO_2 = 0,098645 C, und 0,0885 H_2O = 0,009834 H.

III. 0,2538 Grm. gaben 0,564 $BaSO_4$ = 0,077459 S.

IV. 0,4309 Grm. gaben 67,67 CC. bei 0⁰ und 760 mm. = 0,08489 N.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	96	45,50	45,59	45,39	—	—
H	9	4,26	4,60	4,52	—	—
S	64	30,33	—	—	30,52	—
N	42	19,90	—	—	—	19,70
	211					

Die Bildung des neuen Körpers erfolgt unter Elimination eines Atoms Schwefel durch directe Vereinigung eines Atoms Persulfocyansäure und eines Atoms Anilin:

$$C_2S_3H_2N_2 + C_6H_5NH_2 - S = C_8H_9S_2N_3$$

Persulfocyansäure — Anilin — Neue Verbindung

Eine in neuester Zeit von Merz und Weith gemachte Angabe (Ber. Berl. chem. Ges., 2, 341), dass Schwefel mit Anilin eine directe Verbindung einzugehen vermag, berechtigt zu der Annahme, dass der abgeschiedene Schwefel von dem überschüssigen Anilin chemisch gebunden wird, und jene wenig gut charakterisirten Nebenproducte bildet, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol in den ersten Mutterlaugen zurückbleiben.

Die neue Verbindung ist in kaltem und heissem Wasser ganz unlöslich; von Alkohol und Aether wird sie besonders beim Erwärmen leicht gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt sie in weissen rundlichen Körnern. Sie besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften. In Ammoniak und Natronlauge löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller und vollständiger beim Erhitzen auf. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Eindampfen die unveränderte Substanz.

Aus den alkalischen Lösungen fällt die freie Verbindung beim Uebersäuern in Form einer weissen voluminösen Masse wieder aus, so dass schon aus diesem Verhalten hervorgeht, dass sie sich mit den Säuren nicht direct zu verbinden vermag. Das salzsaure Salz bekommt man indessen auf einem Umweg als eine wohl charakterisirte Substanz.

Die freie Basis löst sich nämlich in verdünnter Eisenchloridlösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach auf, wobei die zu Anfang über der ungelösten Substanz klare Flüssigkeit trüb und undurchsichtig wird. Das Filtrat klärt sich beim Erkalten wieder und setzt die salzsaure Verbindung in langen seideglänzenden Nadeln ab. Nachdem sie aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war, gab ihre Analyse die von der Formel verlangten Zahlen:

$$C_8H_9S_2N_3HCl$$

I. 0,4142 Grm. gaben 0,593 CO_2 = 0,161727 C, und 0,1604 H_2O = 0,017822 H.

II. 0,374 Grm. gaben 0,7154 $BaSO_4$ = 0,098252 S.

III. 0,5027 Grm. gaben 0,2825 AgCl + 0,0084 Ag, entsprechend 0,072647 Cl.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C	96	38,80	39,04	—	—
H	10	4,04	4,30	—	—
S	64	35,91	—	26,27	—
Cl	35,5	14,34	—	—	14,45
N	42	—	—	—	—
	247,5				

Ein Theil des Eisenchlorids muss bei der Bildung in basisches Salz übergeführt worden sein, das durch das unveränderte Eisenchlorid zum grössten Theil in Lösung gehalten wurde:

$$\overset{\text{VI}}{Fe_2}Cl_6 + 2H_2O + 2(C_8H_9S_2N_3) = 2(C_8H_9S_2N_3HCl) + \overset{\text{VI}}{Fe_2}Cl_4(OH)_2$$

Die Substanz ist in warmem Wasser leicht löslich. Sie löst sich ebenfalls in wenig kaltem Wasser und krystallisirt gleich nachher in feinen Nadeln wieder heraus, die zu ihrer Lösung mehr Wasser bedürfen.

Beim Vermischen der heissen wässerigen Lösung der chlorwasserstoffsauren Verbindung mit Platinchlorid gesteht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Netzwerke feiner gelb gefärbter Nadeln des Platindoppelsalzes.

Zinnchlorür und Quecksilberchlorid erzeugen weisse Niederschläge. Das Zinndoppelsalz setzt sich aus der heissen wässerigen Lösung in kleinen, zu Warzen vereinigten Kryställchen an. Die Quecksilberverbindung erscheint unter dem Mikroskop krystallinisch.

Das oxalsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak aus der heissen wässerigen Lösung in dünnen langen Nadeln ab.

Das rhodanwasserstoffsaure Salz ist gleichfalls, vermöge seiner Schwerlöslichkeit, durch einfaches Vermischen der wässerigen Auflösungen von Rhodankalium und dem chlorwasserstoffsauren Salz leicht zu erhalten. Es krystallisirt in bisweilen gut ausgebildeten Formen des orthorhombischen Systems.

Das schwefelsaure Salz erhält man durch Kochen der freien Basis mit in Wasser aufgelöstem schwefelsaurem Eisenoxyd. Da dasselbe sehr leicht löslich ist, so krystallisirt es nur aus ganz concentrirter Lösung.

Das salpetersaure Salz ($C_8H_9S_2N_3NO_3H$) bildet sich auf Zusatz von mässig concentrirter Salpetersäure zu der in Wasser gelösten schwefelsauren oder salzsauren Verbindung. Je nach den Concentrationsverhältnissen der letzteren beginnt dasselbe gleich oder erst

nach einiger Zeit in warzenförmigen Gruppen am Gefässboden sich abzusetzen.

0,3043 Grm. gaben 0,389 CO_2 = 0,10609 C, und 0,0913 H_2O = 0,010144 H.

	Berechnet	Gefunden
C	35,03	34,86
H	3,64	3,33

Das salpetersaure und das oxalsaure Salz sind von den beschriebenen Salzen die im Verhältniss am schwersten löslichen Verbindungen.

Die Bildungsweise der freien Basis, die Zusammensetzung ihrer Salze und deren chemische Eigenschaften bestimmen mich, den neuen Körper als einen substituirten Schwefelharnstoff zu betrachten, als ein Biuret, worin der Sauerstoff durch Schwefel und ein Wasserstoff durch Phenyl (C_6H_5) ersetzt ist:

$$\left.\begin{array}{l} CS\,H_2N \\ CS\,H_2N \\ C_6H_5 \end{array}\right\} N$$

Schwefelphenylbiuret.

XXXIX.

Pseudoschwefelcyan.

Von Demselben.

(Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 154, S. 48; 1870.)

Das sogenannte Pseudoschwefelcyan ist, wie schon aus den wenig übereinstimmenden Angaben verschiedener Chemiker hervorgeht, ein sehr wenig charakterisirtes chemisches Individuum. Liebig, Völckel und Parnell haben ihm verschiedene Zusammensetzung beigemessen, und zum Theil neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, Sauerstoff als integrirenden Bestandtheil angenommen. Später haben Laurent und Gerhardt (Ann. ch. phys. 19, 98) die Ansicht ausgesprochen, dass das Pseudoschwefel-

cyan eine Persulfocyansäure sei, worin ein Wasserstoffatom durch Cyan (CN) ersetzt ist:

$$C_2S_3H(CN)N_2.$$

In der Hoffnung, diese Frage durch die in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Hülfsmittel endgültig festzustellen, habe ich möglichst gereinigtes Pseudoschwefelcyan der Einwirkung von nascirender Jodwasserstoffsäure und von Zinn und Salzsäure ausgesetzt. Es wird jedoch, vermuthlich wegen seiner absoluten Unlöslichkeit, nicht im geringsten verändert. Als es dagegen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen und 3 bis 4 Stunden lang im Oelbad auf 130° bis 140° erhitzt wurde, erlitt dasselbe zum grössten Theil eine Umwandlung. Beim Oeffnen der Röhre entwichen grosse Mengen von Schwefelwasserstoffgas, und wie der innere Druck mit dem äusseren sich ins Gleichgewicht gesetzt hatte, begann auch eine ölige, im unteren Theil der Röhre sich befindende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff unter Zurücklassung von Schwefel abzugeben und sich dadurch als Schwefelwasserstoffsupersulfid zu kennzeichnen.

Die stark saure, von dem unzersetzten Pseudoschwefelcyan abfiltrirte Flüssigkeit setzte nach einer gewissen Concentration gut ausgebildete Krystallisationen ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser von dem beigemengten Chlorammonium befreit wurden.

Die Analyse derselben gab Zahlen, welche auf die Formel des Cyansäurehydrats (CONH) stimmen und ihre Eigenschaften liessen sie als Cyanursäure erkennen.

0,3428 Grm. gaben 0,3468 CO_2 = 0,09458 C, und 0,0793 H_2O = 0,00881 H.

	Berechnet	Gefunden
C	27,90	27,58
H	2,32	2,57

Die Bildung derselben findet in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck:

$$C_3S_3HN_3 + 3H_2O = C_3O_3H_3N_3 + H_2S + H_2S_2$$

Pseudoschwefelcyan — Cyanursäure

Da die Cyanursäure durch anhaltendes Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wird, so erklärt sich die Gegenwart von Chlorammonium leicht und darf man auch deshalb in der Temperatur nicht höher gehen.

Die Bildung der Cyanursäure beweist, dass im Molekül des Pseudoschwefelcyans drei Kohlenstoffatome vorhanden sind, und sie macht

die Ansicht von Laurent und Gerhardt über dessen Zusammensetzung sehr wahrscheinlich.

Was die rationelle Zusammensetzung der Persulfocyansäure selbst anbetrifft, so spricht ihre Umwandlung in Schwefelharnstoff für die Ansicht, dass sie kein wahrer Rhodankörper mehr, sondern eine Verbindung ist, wo Kohlenstoff und Schwefel in Form von (CS) fungiren, wie folgende Formel symbolisch ausdrückt:

$$\left[\begin{matrix}(CS)''(NH)'' \\ (NH)''(CS)''\end{matrix}\right]'' S''$$

Die zwei Sulfocarboxyle und die beiden Imide sind in der Art zusammengelagert, dass ihrem vereinigten Molekül noch zwei freie Affinitäten übrig bleiben, welche den zweiwerthigen Schwefel sättigen. Die beim Bildungsprocess des Schwefelharnstoffs bewirkte Abspaltung von Schwefelkohlenstoff ist dadurch gut erklärt und durch die beiden Imidwasserstoffe wird die Bibasicität der Säure leicht begreiflich.

XL.

Die Aufgaben der Mineralchemie.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie, [2] Bd. 1, S. 1; 1870.)

Die organische Chemie, vor nicht langer Zeit noch als unerwachsene Schwester der gereifteren anorganischen Chemie vernachlässigt, ist, seit Liebig sie als junge Wissenschaft in die chemische Welt einführte, in dem Maasse umworben und bevorzugt worden, dass sie jene mehr und mehr verdunkelt hat. Jetzt kommt die Zeit, wo man anfängt zu erkennen, dass die anorganische Chemie solche Zurücksetzung nicht verdient, und dass sie in ihrem Schoosse eine Fülle noch ungehobener Schätze birgt, womit sie Jeden, der sie cultivirt, reichlich zu belohnen verheisst.

Das lebhafte Interesse, welches seiner Zeit die Entdeckung des Isomorphismus erregte, ist in den letzten Jahrzehnten in den Hintergrund gedrängt durch den Eifer, womit man den Ursachen der

mannigfachen Isomerien bei den organischen Verbindungen nachspürt. Isomere Verbindungen sind in der anorganischen Chemie, zumal der Mineralchemie, kaum beobachtet worden, was theils darin seinen Grund hat, dass in Folge der einfacheren Zusammensetzungsverhältnisse der anorganischen Verbindungen der Isomerien überhaupt nicht so viele möglich sind, wie in der organischen Chemie, theils darin, dass man die Untersuchung der Mineralkörper auf ihre chemische Constitution zu sehr vernachlässigt hat.

Die Wahrheit dieser letzten Behauptung leuchtet sofort ein, wenn man auf die Frage antworten soll, wie man sich die in der Natur vorkommenden Silicate, z. B. den Feldspath, constituirt zu denken habe, d. h. welche seine näheren Bestandtheile seien, und welche Functionen dieselben darin haben. Sehen wir, wie weit unsere Erfahrungen auf diesem Felde reichen.

Berzelius betrachtete den Feldspath nach der Formel $Al_2O_3 . 3SiO_3 + KO.SiO_3$ (alte Atomgewichte) zusammengesetzt, und hielt ihn für ein dem entwässerten Alaun analog constituirtes Doppelsalz von neutraler kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kali.

Seitdem das Sauerstoffatomgewicht doppelt so gross angenommen wird, und man das Silicium als vierwerthiges Element erkannt hat, ist jener Vergleich schon deshalb nicht mehr zutreffend, weil das Feldspath-Molekül drei Atome Silicium, das des Alauns aber zwei Atome Schwefel enthält:

Feldspath . . . . . Al, K, Si_3, O_8,
Alaun (entwässert) . . Al, K, S_2, O_8.

Später, als Gerhardt [1]) die auf Ermittelung der chemischen Constitution gerichteten Forschungen für gegenstand- und resultatlose Bemühungen erklärte, und diese Forschungen in seiner Typentheorie mit der mechanischen Handhabung eines todten Schematismus überflüssig gemacht zu haben vermeinte, galt der Feldspath als Wasser, worin die Wasserstoffatome durch Silicium, Aluminium und Kalium substituirt angenommen wurden, und man drückte seine Zusammensetzung durch die Formeln: $\left.\begin{matrix}Si_6\\Al_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_{16}$ oder $\left.\begin{matrix}Si_3\\Al\\K\end{matrix}\right\}O_8$ aus.

Diese Ausdrücke haben vor den rein empirischen Formeln: $Si_6Al_2K_2O_{16}$ oder Si_3AlKO_8 nichts voraus, als die Bedeutung eines Additionsexempels, nämlich dass die Summe der Valenzen der im Feldspath vorhandenen Silicium-, Aluminium- und Kalium-Atome

[1]) Comptes rendus des traveaux de Chimie par Laurent et Gerhardt 1851, S. 65 ff.

gleich der von 32 resp. 16 Wasserstoffatomen ist. Von näheren Bestandtheilen des Feldspathes ist in jenen Formeln nicht die Rede.

Wie nun aber soll man sich die Elemente des Feldspathes zu näheren Bestandtheilen verbunden und diese unter sich vereinigt denken? der Möglichkeiten sind manche.

Der Feldspath kann die vierbasische der Orthokohlensäure correspondirende Orthokieselsäure, deren Hydrat nach der Formel: $\mathrm{Si}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}$ zusammengesetzt ist, oder die der gewöhnlichen Kohlensäure entsprechende zweibasische Kieselsäure: $(\mathrm{Si\,O})''\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}$ enthalten. In beiden Fällen würde derselbe ein saures Silicat sein:

$$\mathrm{Si}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{Al}\\ \mathrm{O}\;\;\mathrm{K}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{Si\,O_2} \text{ saures Silicat der Orthosäure}$$

$$\begin{matrix}\mathrm{Si\,O}\\ \mathrm{Si\,O}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{Al}\\ \mathrm{O}\;\;\mathrm{K}\end{matrix}\right. + \mathrm{Si\,O_2} \text{ saures Silicat der zweibasischen Säure.}$$

Das letzterer Verbindung zugehörende neutrale Silicat würde dem entwässerten Alaun analog constituirt sein:

$$\begin{matrix}\mathrm{Si\,O}\\ \mathrm{Si\,O}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{Al}\\ \mathrm{O}\;\;\mathrm{K}\end{matrix}\right. \;\ldots\ldots \text{ neutrales Thonerde-Kalisilicat}$$

$$\begin{matrix}\mathrm{S\,O_2}\\ \mathrm{S\,O_2}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{Al}\\ \mathrm{O}\;\;\mathrm{K}\end{matrix}\right. \;\ldots\ldots \text{ entwässerter Alaun.}$$

Aber auch als neutrales Salz lässt sich der Feldspath auffassen, wenn man darin das vierwerthige Kieselsäureradical $(\mathrm{Si_3\,O_4})$ annimmt,

$$\text{Feldspath} = (\mathrm{Si_3\,O_4})\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{Al}\\ \mathrm{O}\;\;\mathrm{K}\end{matrix}\right.$$

Ob die Annahme einer solchen vierbasischen Kieselsäure, welcher etwa die vierbasische Pyrophosphorsäure $(\mathrm{P_2\,O_3})\,\mathrm{O_4\,H_4}$ an die Seite gestellt werden kann, zulässig ist, mag hier unerörtert bleiben.

Noch eine andere Möglichkeit bietet sich dar, den Feldspath als neutrales Salz zu interpretiren, wenn man darin eine ähnliche

Verbindungsweise der näheren Bestandtheile supponirt, wie beim sauren chromsauren Kali angenommen werden kann.

Wenn nämlich zwei Atome des zweiwerthigen Chromsäureradicals: CrO_2 sich in der Weise mit 1 Atom Sauerstoff verbinden, dass jedem der beiden davon die Hälfte zufällt, so resultirt das zweiwerthige Säureradical: $\left(\begin{matrix}CrO_2\\CrO_2\end{matrix}\right\} O\Big)''$ des sauren chromsauren Kalis: $\left(\begin{matrix}CrO_2\\CrO_2\end{matrix}\right\} O\Big)'' \begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$. — Nimmt man an, dass zwei Atome des zweiwerthigen Kieselsäureradicals: SiO in gleicher Weise mit einem Atom Sauerstoff zusammentreten, so hat man eine neue zweibasische Kieselsäure, deren neutrales Kalisalz nach der Formel: $\left(\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\} O\Big)'' \begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$ zusammengesetzt ist[1]). Denkt man sich mit diesem Salz das neutrale Kalisalz der normalen zweibasischen Kieselsäure in Doppelverbindung, wie die Formel:

$$\begin{matrix}\left(\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\} O\Big) & \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. & \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\\ (SiO) & \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. & \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\end{matrix}$$

ausspricht, und in diesem Doppelsalz drei Atome Kalium durch ein Atom dreiwerthigen Aluminiums substituirt, so hat man Feldspath von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}\left(\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\} O\Big)'' & \left.\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\} Al\\ (SiO)'' & O\ \ K\end{matrix}$$

Welche von jenen vier isomeren Verbindungen, deren Zahl sich sicher noch vermehren lässt, Feldspath ist, und ob überhaupt eine jener Formeln die rationelle Zusammensetzung dieses Minerals richtig interpretirt, ist eine Frage, worüber sich deshalb nicht discutiren lässt, weil es uns bis jetzt an den erforderlichen experimentellen Unterlagen noch gänzlich gebricht.

Steht zu erwarten, dass wir durch neue auf jene Frage hinzielende Experimentaluntersuchungen diese Unterlagen gewinnen, und dass wir über die chemische Constitution der Silicate künftig uns eben so gut unterrichten lernen, wie wir gegenwärtig über die

---

[1]) Der Titanit: $\left(\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\} O\Big)'' \begin{matrix}OCa\\OCa\end{matrix} + \left(\begin{matrix}TiO\\TiO\end{matrix}\right\} O\Big)'' \begin{matrix}OCa\\OCa\end{matrix}$ kann als Kalkdoppelsalz der so constituirten Kieselsäure und einer analog zusammengesetzten Titansäure gelten, oder auch als einfaches neutrales Salz angesehen werden mit gemischtem Säureradical: $\left(\begin{matrix}SiO\\TiO\end{matrix}\right\} O\Big)'' \begin{matrix}OCa.\\OCa\end{matrix}$

Constitution der zusammengesetzten Aether und deren Componenten wohl begründete Ansichten haben?

Ich theile die Meinung derer nicht, welche der Ansicht sind, es sei auf dem Gebiete der Mineralchemie durch chemische Experimentaluntersuchungen, die über die quantitative Analyse hinausgehen, eine nennenswerthe wissenschaftliche Ernte nicht zu erwarten. Wenn man angefangen haben wird, in ähnlicher Weise, wie man bei den organischen Verbindungen die näheren Bestandtheile und deren Functionen zu ermitteln sucht, nämlich durch aufmerksames Studium der Zersetzungen, Substitutionen und Synthesen, auch die Silicate und überhaupt die Verbindungen des Mineralreichs zu untersuchen, so wird gewiss bald die Zeit kommen, wo wir auf diesem Gebiete eben so schöne Früchte pflücken, wie die organische Chemie sie in Fülle uns darbietet.

Die künftige Aufgabe der Mineralchemiker ist deshalb nicht, die Mineralien bloss zu analysiren und ihre empirische Zusammensetzung festzustellen, noch auch aus der empirischen Zusammensetzung rationelle Formeln empirisch zu construiren, sondern für die chemischen Mineralverbindungen neue Untersuchungsmethoden zu schaffen und aus deren Ergebnissen die Argumente zur Beurtheilung der chemischen Constitution zu schöpfen.

XLI.

Ueber die Identität des natürlichen mit den synthetisch dargestellten Leucinen.

Von Dr. Gustav Hüfner.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 6; 1870.)

Vor ungefähr zwei Jahren [1]) habe ich den directen Beweis dafür geliefert, dass das natürliche, d. h. entweder aus Hornspähnen durch Schwefelsäure oder aus Fibrin durch Pankreasverdauung dargestellte Leucin als Amidocapronsäure aufzufassen ist. Ich zeigte, dass

[1]) Zeitschr. Chem., 1868, 391.

rauchende Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 140° bis 150° dergestalt reducirend auf das Leucin einwirkt, dass einerseits freie Capronsäure, andererseits Jodammonium und freies Jod gebildet werden.

Diesen Vorgang kann man sich in einer Weise ablaufend vorstellen, wie folgende Formeln veranschaulichen:

$$C_5H_{10}.H_2N.COOH + 2JH = C_5H_{10}.J.COOH + NH_4J$$
$$C_5H_{10}.J.COOH + JH = C_5H_{11}.COOH + J_2.$$

Es war nun interessant zu erfahren, ob die aus dem natürlichen Leucin zu gewinnende Capronsäure mit der aus dem Cocosnussöl, oder mit der aus Cyanamyl durch Kochen des letzteren mit Kalilauge darstellbaren Säure identisch oder nur isomer sei. Hierzu erwies sich aber die Methode der Reduction von Leucin mittelst Jodwasserstoffsäure als unzureichend. Die Menge Capronsäure, die man auf diesem Wege erhält, ist jedesmal ausserordentlich gering; so gering, dass sie in meinen damaligen Versuchen, zu denen überhaupt immer nur wenige Gramme der kostbaren Substanz verwendet wurden, kaum für mehr als 2 Analysen genügte. Die Schuld hiervon liegt, wie sich später zeigte, darin, dass die Jodwasserstoffsäure mit dem Leucin selbst eine salzartige Verbindung bildet, welche den reducirenden Einfluss auch von überschüssig zugefügtem Jodwasserstoff wesentlich beeinträchtigt.

Um nun doch zu einer Antwort zu gelangen, kehrte ich die obige Frage um. Ich unternahm ohne Weiteres die Synthese des Leucin's [1]) aus käuflicher Capronsäure und Ammoniak, und fragte: Ist dieses künstliche Leucin mit dem natürlichen identisch oder nicht?

Die zu jenen Versuchen dienende Capronsäure war von Herrn Trommsdorff in Erfurt bezogen, und angeblich durch einen Gährungsprocess (woraus? giebt Herr T. nicht an) gewonnen.

Dieselbe siedete bei circa 195° und verhielt sich gegen polarisirtes Licht indifferent. Das Verfahren der Synthese war das gewöhnliche; ich stellte mir zuerst durch längeres Erhitzen von 1 Molekül Capronsäure mit 1 Molekül Brom auf 140° und im zugeschmolzenen Rohre Bromcapronsäure [2]) dar; durch Behandlung mit überschüssigem Ammoniak, was gleichfalls im zugeschmolzenen Rohre und bei einer Temperatur von 120° geschah, gelang mir die Substitution des Bromatomes durch die Gruppe NH_2:

$$C_5H_{10}Br.COOH + 2NH_3 = C_5H_{10}.H_2N.COOH + NH_4Br.$$

---

[1]) Zeitschr. Chem., 1868, 616.

[2]) Vergl. die Angaben a. a. O.

Nachdem zuerst das überschüssige Ammoniak verdunstet und das Bromammonium durch Kochen mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat beseitigt war, krystallisirte aus dem durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrate eine Masse, welche gut gereinigtem natürlichen Leucin vollkommen ähnlich sah.

Nach einmaligem Umkrystallisiren derselben aus Wasser erhielt ich dieselben fettglänzenden leichten Blättchen, welche das natürliche Leucin bildet. Vom Wasser lassen sie sich schwer benetzen, und lösen sich in kaltem Wasser erst dann, nachdem sie mit Alkohol befeuchtet sind.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

1) 0,5045 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem metallischen Kupfer, 1,0143 Grm. Kohlensäure und 0,4596 Grm. Wasser.

2) 0,4061 Grm. lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 35,45 Cc. Stickgas bei 0° und 760 mm Druck.

Die erhaltenen Zahlen passen auf die Formel $C_5H_{10}.H_2N.COOH$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_6	72,0	54,96	54,82	—
H_{13}	13,0	9,92	10,13	—
N	14,0	10,68	—	10,91
O_2	32,0	24,43	—	—
	131,0	99,99		

Zur Feststellung der wirklichen Identität des künstlichen Products und des natürlichen verglich ich zunächst ihre beiderseitige Löslichkeit.

Mehrere Proben beider Präparate wurden gleichzeitig neben einander dem Versuche unterworfen. Nach zweitägiger Berührung mit Wasser von circa 20° hatten sich ungefähr 3,7 bis 3,9 Proc. von beiden gelöst. Die Löslichkeit desselben war also bei dieser Temperatur die gleiche.

Ebenso ergab sich, dass beide Leucine bei ganz der gleichen Temperatur zu sublimiren anfingen, als Proben derselben in zwei getrennten Reagensröhrchen zu gleicher Zeit und im gleichen Oelbade über 100° erhitzt wurden. Der Punkt, bei welchem zuerst Sublimation eintrat, stellte sich für beide ganz gleichmässig zu 170° heraus. —

Die so gefundene Uebereinstimmung beider Leucine in einigen physikalischen Eigenschaften machte ihre fernere Vergleichung mit jenem dritten Leucin wünschenswerth, dessen künstliche Darstellung aus Valeraldehyd-Ammoniak und Blausäure, durch Behandlung dieses Gemisches mit Salzsäure, zuerst Limpricht gelungen war[1]).

Die Gewinnung unserer Substanz nach diesem Verfahren geschieht indess nicht immer so leicht, wie sie von Limpricht beschrieben worden.

Schon H. Strecker[2]) und später Kohler[3]) zeigten, dass bei der Behandlung von reinem Valeraldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure zunächst ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{33}N_5 + HCl$ entsteht, welcher unlöslich in Wasser und selbst in kochender Salzsäure, nur ganz allmählich und erst durch längeres Kochen mit überschüssiger Säure in Leucin und Ammoniak gespalten werde, gemäss der Formel

$$C_{18}H_{33}N_5 + 6\,H_2O = 3\,(C_6H_{13}NO_2) + 2\,NH_3.$$

Als ich selbst zuerst nach der von Limpricht angegebenen Vorschrift arbeitete, welche dahin lautet, man solle einfach das Gemisch in einer Retorte so lange kochen, bis die oben aufschwimmende Schicht der geschmolzenen Ammoniakverbindung verschwunden sei, kam ich zu keinem Resultate. Die bezeichnete Oelschicht wollte selbst nach tagelangem Kochen nicht verschwinden. Ich entschloss mich deshalb zu einem Umwege. Zuerst stellte ich mir durch gelindes Erwärmen der Ammoniakverbindung des Valerals mit wässeriger Blausäure die H. Strecker'sche Base $C_{18}H_{33}N_5$ dar; sodann durch Versetzen der ätherischen Lösung dieses in langen, oft 3 bis 4 Cm. messenden Nadeln anschiessenden Körpers mit Salzsäure das unlösliche Salz $C_{18}H_{33}N_5, HCl$; nach etwa eintägigem Kochen des letzteren mit der überschüssigen Säure war die anfangs klumpig zusammengeballte Masse zerstört und völlig verschwunden. Die saure Lösung wurde nun in gewöhnlicher Weise mit Bleioxydhydrat behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der bleihaltige Niederschlag, zu möglichster Vermeidung von Verlust, noch zu wiederholten Malen mit siedendem Wasser ausgezogen. Aus dem mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrate krystallirsirte beim Eindampfen das Leucin in reichlicher Menge. So weit meine Erfahrungen jetzt reichen, sind namentlich zwei Umstände zu beachten, wenn die Darstellung des Leucins nach der Limpricht'schen Methode gelingen soll. Einmal muss das zu verwendende Valeral-Ammoniak

[1]) Ann. Chem. Pharm., **94**, 243. — [2]) Ann. Chem. Pharm., **130**, 217. — [3]) Ann. Chem. Pharm., **134**, 368.

vollkommen rein und krystallinisch sein. Dies erreicht man am besten nach H. Strecker's Verfahren [1]). Sodann ist jedes Uebermaass von Blausäure zu vermeiden, weil im entgegengesetzten Falle sich leicht braune und schmierige Zersetzungsproducte bilden, von welchen die Base schwer zu befreien ist, und welche um so rascher auftreten, je höher die Mischung von vornherein erwärmt wird.

Es genügt, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, vollkommen, etwa 2 Gewichtstheile reines Valeral-Ammoniak in 1 Gewichtstheil wässeriger Blausäure gelöst nur eine Nacht lang bei Zimmertemperatur im wohl bedeckten Glase stehen zu lassen, um sogleich am anderen Morgen durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine klumpige Masse auszuscheiden, aus welcher durch längeres Kochen mit der Säure das Leucin gewonnen wird.

Zum Beweise dafür, dass es auch wirklich Leucin war, was ich erhielt, diente folgende Analyse eines Kupfersalzes, dass sich beim Kochen einer verdünnten Lösung des Körpers mit essigsaurem Kupferoxyd in dunkelblauen körnigen Massen niederschlug.

1) 0,1989 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, mit vorgelegtem metallischen Kupfer 0,3231 Grm. Kohlensäure und 0,1426 Grm. Wasser.

2) 0,2893 Grm. derselben Substanz hinterliessen beim Glühen im Platintiegel 0,0696 Grm. Kupferoxyd.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $(C_5H_{10}, H_2N.COO)_2Cu$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	144,0	44,52	44,20	—
H_{24}	24,0	7,42	7,94	—
N_2	28,0	8,65	—	—
O_4	64,0	19,79	—	—
Cu	63,4	19,60	—	19,21
	323,4	99,98		

Das reine Product nun, die Amidosäure selbst, bietet nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen ausserordentlich schönen und zugleich auffallenden Anblick. Es krystallisirt in grossen prächtigen Blättchen, und schimmert vom lebhaftesten Lichtreflex. —

Eine genaue Vergleichung aller drei auf verschiedene Weise gewonnenen Leucine, zunächst ihrer physikalischen Eigenschaften,

[1]) A. a. O.

sodann einiger ihrer salzartigen Verbindungen führte zu nachstehenden Resultaten.

Um der Kürze willen soll im Folgenden unter A-Leucin immer das natürliche, unter B-Leucin das künstlich aus Valeral-Ammoniak und Blausäure, und unter C-Leucin das aus Capronsäure dargestellte Präparat verstanden werden.

1. In ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigten die Krystalle der drei Körper keinerlei Unterschied. Sie erwiesen sich sämmtlich als doppeltbrechend.

2. Löslichkeit.

1) 4,0993 Grm. einer Lösung von C-Leucin, die durch zweitägiges Stehenlassen von überschüssiger Substanz mit Wasser bei einer durchschnittlichen Temperatur von 12° gebildet worden, hinterliessen nach dem Eindampfen und Trocknen bei 105° 0,0840 Grm. Leucin.

1 Theil C-Leucin bedurfte also bei 12° 48,8 Theile Wasser zur Lösung.

2) 8,3794 Grm. einer gleichzeitig und in gleicher Weise erhaltenen Lösung von B-Leucin hinterliessen 0,0713 Grm. der trockenen Substanz.

1 Theil B-Leucin hatte also zu seiner Lösung unter sonst gleichen Bedingungen 117,5 Theile Wasser erfordert.

3. Sublimationspunkt. Gleiche Mengen trocknen B- und C-Leucins wurden in zwei lange dünne Probirröhrchen gebracht und diese gleich tief neben einander in dasselbe Oelbad eingesenkt. C-Leucin begann zuerst, bei 170° wie schon im früheren Versuche zu sublimiren; B-Leucin erst bei circa 175°. Als Grad 180 erreicht war, hatte sich von sublimirtem C-Leucin bereits ein breiter und dichter Ring, von B-Leucin erst ein zarter und schmaler angesetzt. Was von C-Leucin noch auf dem Boden des Röhrchens zurückgeblieben, war deutlich braun geworden; B-Leucin nicht.

Zwei gut charakterisirte Salzverbindungen der drei Leucine, die Kupferverbindung und die Verbindung mit Salpetersäure, zeigten in Bezug auf etwaigen Wassergehalt keinerlei Verschiedenheit, ebenso wenig in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit.

Die Kupferverbindung aller drei stellt eine tiefblaue körnige Krystallmasse dar, welche unlöslich in Wasser und nach der Formel $(C_5H_{10},H_2N.COO)_2Cu$ constituirt ist.

1) 0,1252 Grm. A-Leucin, über Schwefelsäure einen Tag lang getrocknet, verloren nach mehrstündigem Erwärmen auf 105° nur 0,0005 Grm. Wasser, entsprechend 0,4 Proc. — 0,1182 der so getrockneten Masse gaben 0,0294 Cu O.

2) 0,5939 Grm. B-Leucin, in gleicher Weise behandelt, verloren 0,0009 Grm. Wasser, entsprechend 0,19 Proc. — 0,2893 der so getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0696 Grm. CuO.

3) 0,2690 Grm. C-Leucin, in derselben Weise behandelt, verloren 0,0016 Grm. Wasser, entsprechend 0,6 Proc. — 0,2674 Grm. der getrockneten Verbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0652 Grm. CuO.

Der wechselnde und doch immer äusserst geringe Wassergehalt der Verbindungen stimmt auf keine der möglichen Formeln. Das gefundene Wasser kann also nur hygroskopisches sein. Die übrigen Zahlen passen hinreichend gut zu der Formel $(C_5H_{10}.H_2N.COO)_2Cu$.

	Berechnet	Gefunden		
		A.	B.	C.
Cu	19,60 Proc.	19,83	19,21	19,47

Das salpetersaure Salz aller drei Leucine krystallisirt in gleicher Form, in dichten Nadelbüscheln; und ist in Wasser äusserst leicht löslich.

1) 0,2430 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung von B-Leucin, mit Kupferoxyd bei vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, gaben 0,3289 Grm. Kohlensäure und 0,1567 Grm. Wasser.

2) 0,3635 Grm. salpetersaures C-Leucin, in gleicher Weise getrocknet und verbrannt, gaben 0,4939 Grm. Kohlensäure und 0,2421 Grm. Wasser.

Die erhaltenen Zahlen stimmen also in beiden Fällen mit der Formel $C_5H_{10}.H_2N.COOH,NO_3H$, die auch für die Salpetersäureverbindung des natürlichen Leucins gültig ist.

	Berechnet		Gefunden	
			B.	C.
C_6	72,0	37,11	36,90	37,05
H_{14}	14,0	7,21	7,16	7,40
N_2	28,0	14,42	—	—
O_5	80,0	41,24	—	—
	194,0	99,98		

Behandelt man natürliches Leucin in einem Proberöhrchen mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickelt sich sehr bald ein unverkennbarer Geruch nach Valeronitril, und bei weiter getriebener Oxydation, namentlich unter Anwendung concentrirter Schwefelsäure, derjenige nach Valeriansäure (vergl. Liebig, Ann. Chem. Pharm.,

70, 313). Ganz dieselbe Beobachtung macht man an den künstlichen Leucinen, und es ist kein Unterschied im Geruche wahrzunehmen, wenn man den Versuch mit den dreien zugleich neben einander anstellt. Auch lässt sich im Rückstande bei allen dreien leicht Ammoniak nachweisen.

Aus der angestellten Vergleichung der drei Leucine geht also hervor, dass mehr und wichtigere Punkte vorhanden sind, in denen die drei Körper genau übereinstimmen, als solche, in denen sie von einander abweichen. Der Befund einer anderen Löslichkeit des B-Leucins, und die geringe Differenz der Sublimationspunkte von B- und C-Leucin, kann von Unreinigkeiten, von etwaigem Fette u. s. w. herrühren, welches dem einen mehr als dem anderen noch angehangen haben mag. Allerdings ist die Möglichkeit, dass diese geringen Differenzen ebenso durch die Isomerie der in den dreien enthaltenen Amyle bedingt sein können, nicht völlig von der Hand zu weisen; allein nichts desto weniger möchte ich doch, eben um der Geringfügigkeit jener Differenzen willen, alle drei auf verschiedene Weise gebildeten Leucine lieber als identische Körper, wie als blosse isomere Verbindungen bezeichnen.

Ich habe jene Frage nicht bloss aus rein chemischem Interesse und vom theoretischen Standpunkte aus, sondern eben so sehr aus physiologischem Interesse einer eingehenderen Untersuchung für werth gehalten.

Jede Erweiterung unserer Kenntnisse über die Eigenschaften, über die verschiedenen Arten der Bildung, sowie über die molekulare Constitution von Körpern, welche entweder selbstständig und isolirt, oder als Bausteine grösserer zoochemischer Moleküle im thierischen Stoffwechsel eine Rolle spielen, schärft und vertieft zugleich unseren Blick in den Zusammenhang der einzelnen thierchemischen Processe.

Und bei je mehr einzelnen Körpern uns dies gelingen wird, um so früher dürfen wir hoffen, dass auch die Zoochemie den übrigen chemischen Disciplinen an Exactheit gleichkommen werde.

XLII.

Ueber einige Derivate des Oxysulfobenzids.

Von J. Annaheim.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 14; 1870.)

Das Oxysulfobenzid erhält man nach L. Glutz (Ann. Chem. Pharm., 147, 52), indem man 3 Thle. englische Schwefelsäure mit 2 Thln. krystallisirten Phenols mischt und die Mischung 3 bis 4 Stunden im Oelbad auf 160° erhitzt, worauf sich beim Eingiessen der erkalteten Masse in wenig Wasser das Oxysulfobenzid krystallinisch ausscheidet. Bei mehreren auf diese Weise angestellten Versuchen machte ich die Beobachtung, welche seiner Zeit auch Glutz nicht entgangen ist, dass sich unter gewissen Umständen kein Oxysulfobenzid ausschied und dass im Allgemeinen die Ausbeute auffallend gering war. Dies veranlasste mich das obige Verfahren zur Darstellung des Oxysulfobenzids in der Weise abzuändern, dass ich ein anderes Verhältniss der Gewichtsmengen des angewandten Phenols und der Schwefelsäure einhielt, und dass ich anhaltender und auf eine höhere Temperatur erhitzte. Die erzielten Resultate waren sehr günstig. Am besten verfährt man in folgender Weise.

Man mischt in einem Kolben 1 Gewichtstheil englische Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheil geschmolzenen Phenols, wobei unter blass röthlicher Färbung eine Temperaturerhöhung bis auf 120° stattfindet, und erhitzt die Mischung im Oelbad 5 bis 6 Stunden lang auf 190 bis 195°, bei welcher Temperatur die Masse allmählich zu sieden anfängt. In dem Maasse wie die Bildung von Oxysulfobenzid fortschreitet, färbt sich die Flüssigkeit immer dunkler und nimmt schliesslich eine tief purpurrothe Färbung an. Man lässt erkalten und giesst den zähen Kolbeninhalt unter fortwährendem Umrühren in das 2 bis 3fache Volumen Wasser. Nach sehr kurzer Zeit, oft schon nach 2 bis 3 Minuten beginnt die Ausscheidung des Oxysulfobenzids in Form sehr schöner blass röthlicher Krystalle. Man lässt etwa 12 Stunden stehen und reinigt das so erhaltene Product nach dem von Glutz angegebenen Verfahren.

Bei dieser Methode ist man nicht nur sicher, jedes Mal Oxysulfobenzid zu bekommen, sondern die Menge ist auch bedeutend grösser. Während Glutz eine Ausbeute von 10 bis 12 Proc. gewann,

erhielt ich eine solche von 19 bis 20 Proc. des angewandten Phenols, also nahezu fast das Doppelte.

Aethyloxysulfobenzid. Diese dem Sulfanisolid (Cahours, Ann. Chem. Pharm., 74, 311) analoge Verbindung von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4, OC_2H_5 \\ C_6H_4, OC_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$$

wird durch Behandlung äquivalenter Mengen von Oxysulfobenzid und Jodäthyl mit alkoholischer Kalilauge erhalten nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4, OH \\ C_6H_4, OH \end{matrix}\right\} SO_2 + 2C_2H_5J + 2KOH$$

$$= \left.\begin{matrix} C_6H_4, OC_2H_5 \\ C_6H_4, OC_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2 + 2KJ + 2H_2O.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung mischt man 3 Thle. Jodäthyl mit $1^1/_2$ Thln. Oxysulfobenzid und 1 Thl. Kali in 3 bis 4 Thln. Alkohol gelöst und erhitzt in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler etwa eine Stunde zum Sieden. Hat man zu wenig Alkohol genommen, so scheidet sich schon während des Kochens ein Theil des gebildeten Aethyloxysulfobenzids krystallinisch aus.

Nach beendeter Operation versetzt man die Lösung mit Wasser, worauf sich alles Aethyloxysulfobenzid in Form weisser glänzender Krystallblättchen abscheidet. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag zuerst mit verdünnter Natronlauge, um etwa unzersetzt gebliebenes Oxysulfobenzid zu entfernen, und nachher mit Wasser aus. Zur vollständigen Reinigung löst man die Verbindung in heissem Alkohol, woraus sich beim Erkalten fast alles Aethyloxysulfobenzid krystallinisch ausscheidet. Die auf diese Weise dargestellte und gereinigte Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0,245 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsauren Blei im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben

CO_2 = 0,564 entsprechend C = 0,1538 Grm.

H_2O = 0,1405 „ „ H = 0,01561 Grm.

II. 0,4435 Grm. Substanz mit Salpetersäure und Kaliumbichromat in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzt, ergaben

$BaSO_4$ = 0,341 Grm., entsprechend S = 0,0468 Grm.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_4, OC_2H_5 \\ C_6H_4, OC_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$

		verlangt	gefunden I.	gefunden II.
C	192	62,74	62,77	—
H	18	5,88	6,36	—
S	32	10,45	—	10,55
O	64	—	—	—
	306			

Das Aethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und alkalischen Lösungen, fast unlöslich in kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten als weisse glänzende Krystallblättchen ab. Bei 159° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer weissen Krystallmasse.

Nitroäthyloxysulfobenzid. Aethyloxysulfobenzid löst sich in heisser concentrirter und in rother rauchender Salpetersäure unter Bildung einer Nitroverbindung, welche sich beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser krystallinisch abscheidet. Die Daten einer Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom entsprechen der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_3, NO_2, OC_2H_5 \\ C_6H_3, NO_2, OC_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$.

Das Nitroäthyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in Aether und heissem Alkohol. Aus Alkohol erhält man es in Form von prachtvoll glänzenden grünlichweissen Krystallblättchen.

Eine weitere Untersuchung dieser Verbindung namentlich ihr Verhalten gegen Reductionsmittel behalte ich mir für später vor.

Tetrachloroxysulfobenzid: $\left.\begin{matrix} C_6H_2, Cl_2, OH \\ C_6H_2, Cl_2, OH \end{matrix}\right\} SO_2$. Behandelt man Oxysulfobenzid mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so entsteht neben den verschiedenartigen Zersetzungsproducten, unter denen sich namentlich, wie eine vorläufige Untersuchung ergeben hat, gechlorte Chinone befinden, oben genannte Verbindung. Zu ihrer Darstellung verfährt man in folgender Weise.

Ein inniges Gemenge von 1 Thl. Oxysulfobenzid und 2 Thln. chlorsaurem Kali, beide vorher sehr fein pulverisirt, wird in einem geräumigen Kolben allmählich mit der 120 bis 150 fachen Menge concentrirter Salzsäure übergossen. Nach ungefähr einer Stunde ist die Operation vollendet. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand anfangs wiederholt mit kaltem Wasser und nachher einige Male mit kaltem Alkohol. Es bleibt eine weisse pulverige Masse zurück, die aus Tetraoxysulfobenzid besteht. Zur Reinigung löst man dieselbe in heissem Alkohol von 90 Proc., und setzt zur Lösung das gleiche Volumen heissen Wassers. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in Form weisser langer prismatischer Nadeln ab, die nach 2 bis 3maligem Umkrystallisiren genügend rein zur Analyse sind. Lässt man die alkoholische Lösung ohne Zusatz von Wasser etwa 12 Stunden stehen, so erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von schönen grossen Prismen. Die so dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,456 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben

CO_2 = 0,6227 entsprechend = 0,1698 Grm. C.
H_2O = 0,0742 „ = 0,00824 Grm. H.

II. 0,6325 Grm. Substanz mit Salzsäure und Kaliumbichromat in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzt, ergaben

$BaSO_4$ = 0,374 entsprechend S = 0,0513 Grm.

III. 0,4497 Grm. Substanz mit Kalk geglüht, ergaben

$AgCl$ = 0,6762 Grm. entsprechend = 0,1649 Grm. Cl.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_2OH \\ C_6H_2Cl_2OH \end{matrix}\right\} SO_2$

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
C	144	37,11	37,23	—	—
H	6	1,54	1,80	—	—
S	32	8,24	—	8,11	—
Cl	142	36,59	—	—	36,66
O	64	—	—	—	—
	388				

Je nach seiner Darstellung erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von kurzen dicken, farblosen, durchsichtigen Prismen oder als weisse glänzende Krystallnadeln. Es ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol; ebenso auch in Alkalien. Die dadurch entstehenden Salze sind noch nicht weiter untersucht. Bei 288° bis 289° schmilzt es zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit, woraus es beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt.

Es ist von Interesse, zu wissen, ob die 4 Atome Chlor gleichmässig, wie in obiger Formel, in beiden Phenylgruppen vertheilt, oder ob dieselben unsymmetrisch auf einer Seite gelagert sind. Ein mit concentrirter Schwefelsäure noch vorzunehmender Versuch wird darüber entscheiden.

XLIII.

Die isomeren Bernsteinsäuren.

Von Dr. Heinrich Byk.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 19; 1870.)

Die Säure, welche Müller[1]) bei der Behandlung von Cyanpropionsäure mit Kalilauge erhalten hatte, galt anfangs für identisch mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure, bis Wichelhaus[2]) diese Identität in Frage stellte und Abweichungen im Verhalten beider Säuren auffand, welche, die Reinheit der untersuchten Substanz vorausgesetzt[3]), keinen Zweifel über die Isomerie beider Säuren übrig liessen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe unterwarf ich diese Säure einer ausführlicheren Untersuchung und es gelang mir durch Auffindung neuer charakteristischer Verschiedenheiten zwischen ihr und der gewöhnlichen Bernsteinsäure, die Ansicht von Wichelhaus über deren Isomerie zu bestätigen.

Isobernsteinsäure. Die geringe Ausbeute, welche die Darstellung der Isobernsteinsäure nach den Angaben von Müller gewährt, veranlasste mich zu einigen Abänderungen des Verfahrens, wodurch es mir gelang, aus einem Pfund milchsauren Kalk gegen 30 Grm. Isobernsteinsäure zu gewinnen, in folgender Weise:

Der käufliche reine milchsaure Kalk wird über freiem Feuer getrocknet, fein gepulvert, in einer Kältemischung abgekühlt und mit 3½ Thln. gut abgekühltem fünffach Chlorphosphor in einer Retorte innig gemischt. Das entstehende Gemisch von Phosphoroxychlorid und Chlorpropionylchlorid wird abdestillirt, in kleinen Portionen in absoluten Alkohol eingetragen und aus diesem durch Wasser ein Oel ausgefällt, welches ausser Chlorpropionsäureäther noch andere Verbindungen, wahrscheinlich Aether der Phosphorsäure beigemengt enthält. Dieses Oel wurde im Wasserdampfstrom

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **131**, 350. — [2]) Zeitschr. Chem. [2], **3**, 247.

[3]) Ich bemerke hierbei, dass bei der Veröffentlichung der Analyse des isobernsteinsauren Silbers durch Eller und Wichelhaus (Ber. Berl. chem. Ges. 1868, S. 98) gegenwärtige Arbeit bereits ihrem Abschlusse nahe war. Eine kurze vorläufige Notiz über denselben Gegenstand findet sich in der Zeitschrift für Chemie [2], **4**, 512.

destillirt; es ging reiner Chlorpropionsäureäther über, während die denselben verunreinigenden übrigen Verbindungen in der Retorte zurückblieben.

Zur Zersetzung des Chlorpropionsäureäthers durch Cyankalium wurden 50 Grm. von ersterem mit der doppelten Gewichtsmenge von reinem Cyankalium, welches in dem doppeltem Gewicht Wasser gelöst war, in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler zusammengebracht. Ich vermied die Anwendung von alkoholischem Cyankalium, weil eine solche Behandlung die Ausbeute an Cyanpropionsäure sehr vermindert. Die Erwärmung kann über freiem Feuer vorgenommen werden, es ist jedoch darauf zu achten, dass der Retorteninhalt nur sehr schwach siede und die Umsetzung möglichst schnell erfolge. Dies kann durch häufiges Umschütteln sehr beschleunigt werden. Die entstehende braune Flüssigkeit wird genau mit Schwefelsäure neutralisirt, fast bis zur Trockne eingedampft, darauf stark angesäuert und die Cyanpropionsäure mit Aether ausgezogen.

Die Umwandlung derselben in Isobernsteinsäure geschieht auf die bekannte Weise durch Kochen mit mässig verdünnter Kalilauge unter zeitweiliger Erneuerung des verdampften Wassers. Die Reaction ist beendet, sobald die Entwickelung von Ammoniak aufhört. Merkwürdiger Weise macht sich hierbei der charakteristische Geruch des Bernsteinöls deutlich bemerkbar.

Unter dem Exsiccator erstarrt die Lösung zu einer Krystallmasse von schönen Nadeln. Dieselbe wurde in wenig Wasser gelöst, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure übersättigt und die Isobernsteinsäure mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt sie als ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Liquidum, welches unter dem Exsiccator leicht krystallinisch erstarrt.

Zur Reinigung wurde die Säure durch Fällung mit Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt, dasselbe durch eine zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichende Menge Schwefelsäure zerlegt und das im Filtrate noch befindliche Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Bei der Fällung durch Bleiacetat ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels möglichst zu vermeiden, da das entstehende Bleisalz davon gelöst wird.

Man erhält die Isobernsteinsäure aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung in schön ausgebildeten Krystallen, welche nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier ganz rein sind, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

I. 0,3344 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4951 Grm. Kohlensäure und 0,1610 Grm. Wasser.

II. 0,3847 Grm. Substanz, auf gleiche Weise verbrannt, 0,5752 Grm. Kohlensäure und 0,1817 Grm. Wasser.

Für die Formel $C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_4	48	40,76	40,38	40,77
H_6	6	5,09	5,34	5,25
O_4	64	54,15		
	118	100.00		

Die Isobernsteinsäure: $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\Big\}C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, ist in Wasser und Aether viel leichter löslich als die gewöhnliche Bernsteinsäure. Nach Wichelhaus braucht sie 5 Thle. Wasser zur Lösung, während die gewöhnliche Bernsteinsäure sich in 23 Thln. Wasser löst. Derselbe giebt den Schmelzpunkt auf 129,5° an, während die gewöhnliche Bernsteinsäure bei 180° schmilzt. Indessen scheint es mir zweifelhaft, dass die obige Temperatur dem wirklichen Schmelzpunkt entspricht, da die Isobernsteinsäure schon wenige Grade über 100° sich in Propionsäure und Kohlensäure zu zersetzen anfängt. Sie sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern in einem Luftbade schon unter 100° in schönen mikroskopischen Tafeln, welche mit den Krystallen der gewöhnlichen Bernsteinsäure einige Aehnlichkeit haben, sich aber bei näherer Untersuchung davon verschieden zeigen.

Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech (nicht bei allmählichem Steigern der Temperatur, wo sie in Propionsäure und Kohlensäure zerfällt) stösst die Isobernsteinsäure zum Husten reizende Dämpfe aus, ähnlich denen der gewöhnlichen Bernsteinsäure. Ich hoffte auf diese Weise die Isobernsteinsäure in die gewöhnliche Bernsteinsäure umwandeln zu können, jedoch ist es mir nicht gelungen, nachweisbare Mengen derselben zu erhalten.

Neutrales isobernsteinsaures Kali: $C_2H_4\begin{cases}COOK\\COOK\end{cases} + 2aq.$ Dieses Salz wurde durch Sättigung der erwärmten Lösung von Isobernsteinsäure mit doppelt kohlensaurem Kali dargestellt. Aus der neutralen, ziemlich weit eingedampften Lösung konnte ich keine schön ausgebildeten Krystalle erhalten. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure verwittert das Salz theilweise, an der Luft zerfliesst es.

0,4179 Grm. Salz bei 100° getrocknet, verloren 0,0339 Grm. Wasser.

	ber.	gef.
Trocknes Salz	91,5	91,9
Krystallwasser	8,5	8,1
	100,0	100,0

0,3305 Grm. trocknes Salz gaben 0,2981 Grm. schwefelsaures Kali.

	ber.	gef.
Kali	48,55	47,98
Säureanhydrid . . .	51,45	52,02
	100,00	100,00

Im neutralen Kalisalz der Bernsteinsäure habe ich in Uebereinstimmung mit Döpping 4 aq.[1]) gefunden. (Bei Döpping[2]) 2 aq., da er die Bernsteinsäure für einbasisch hielt.)

0,2586 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, verloren 0,0399 Grm. Wasser.

Berechnet für: $C_2H_4 \begin{cases} COOK \\ COOK \end{cases} + 4$ aq.

		gef.
Trocknes Salz	84,22	84,58
Krystallwasser	15,78	15,42
	100,00	100,00

Saures isobernsteinsaures Kali: $C_2H_4 \begin{cases} COOK \\ COOH \end{cases}$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine abgewogene Menge der Säure in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit doppelt-kohlensaurem Kali gesättigt und dann die andere hinzugefügt. Es krystallisirt unter dem Exsiccator in grossen schönen Tafeln, ähnlich denen des Schwerspaths, während ich von dem auf gleiche Weise dargestellten sauren bernsteinsauren Kali nur dünne Blättchen erhalten konnte. Schon wenige Grade über 100° fängt das Salz an, Säure abzugeben und schmilzt bei 140°, wie ich es auch beim entsprechenden Salze der Bernsteinsäure fand. Döpping giebt den Schmelzpunkt zu 230° an.

0,2600 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1442 Grm. schwefelsaures Kali.

0,2989 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3367 Grm. Kohlensäure und 0,1033 Grm. Wasser.

		Berechnet	Gefunden
C_4	48	30,76	30,71
H_5	5	3,21	3,88
K	39	25,00	25,81
O_4	64	41,03	
		100,00	

1) aq., durchweg = $\frac{1}{2}$ H_2O.
2) Ann. Chem. Pharm., 47, 259.

Fehling[1]) stellte ein saures Kalisalz der Bernsteinsäure dar, welches dem der Isobernsteinsäure entsprechend, ohne Wasser krystallisirt, wogegen **Döpping** eines mit 4 aq. erhielt. Diese letztere Angabe stimmt mit der folgenden Analyse überein, die ich von einem sauren bernsteinsauren Salze machte, welches ich genau wie das der Isobernsteinsäure dargestellt hatte.

0,3610 Grm. gaben 0,1605 Grm. schwefelsaures Kali.

Berechnet für		gefunden
Säureanhydrid + Krystallwasser	75,6	76,0
Kali	24,4	24,0
	100,0	100,0

Neutrales isobernsteinsaures Natron:

$C_2H_4\begin{cases}COONa\\COONa\end{cases} + 4$ aq. Dieses Salz wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron dargestellt; es krystallisirte aus der concentrirten Lösung in ziemlich luftbeständigen Schüppchen.

0,3280 Grm. Substanz bei nicht ganz 100° getrocknet, verloren 0,0555 Wasser.

	ber.	gef.
Trocknes Salz	82,0	83,0
Krystallwasser	18,0	17,0
	100,0	100,0

0,2622 Grm. trocknes Salz gaben 0,2285 Grm. schwefelsaures Natron.

	ber.	gef.
Säureanhydrid	61,61	61,94
Natron	38,39	38,06
	100,00	100,00

Das entsprechende bernsteinsaure Salz krystallisirt nach den übereinstimmenden Angaben von **Fehling** und **Döpping** mit 12 aq.

Saures isobernsteinsaures Natron:

$C_2H_4\begin{cases}COONa\\COOH\end{cases} + 1$ aq. Es wurde auf gleiche Weise wie das entsprechende Kalisalz dargestellt. Man bringt es im Gegensatz zu dem schön krystallisirenden sauren bernsteinsauren Natron nur schwer zum Krystallisiren. Unter dem Exsiccator bildet es einen

[1]) Ann. Chem. Pharm., **49**, 159.

dickflüssigen Syrup und erst nach mehrwöchentlichem Stehenlassen gelang es, undeutlich ausgebildete Krystalle zu erhalten.

0,2617 Grm. Substanz verloren bei nicht ganz 100° getrocknet 0,0147 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}COONa\\COOH\end{cases} + 1$ aq.

		gef.
Trocknes Salz	94,0	94,4
Krystallwasser	6,0	5,6
	100,0	100,0

0,2471 Grm. trocknes Salz gaben 0,1291 Grm. schwefelsaures Natron.

	ber.	gef.
Säureanhydrid	77,86	77,22
Natron	22,14	22,78
	100,00	100,00

Das entsprechende Salz der Bernsteinsäure krystallisirt mit 6 aq.

Isobernsteinsaures Ammoniumoxyd. Beim Uebergiessen der Säure mit Ammoniak wurde, nach mehrwöchentlichem Stehen der Mischung über Schwefelsäure, eine Krystallmasse erhalten, welche im Gegensatze zu der gleichen Mischung der Bernsteinsäure, die in schönen Nadeln krystallisirt und luftbeständig ist, leicht an der Luft zerfliesst.

Neutraler isobernsteinsaurer Kalk:

$C_2H_4\begin{cases}COOCa\\COOCa\end{cases} + 1$ aq. Bringt man eine ziemlich concentrirte Lösung eines Alkalisalzes der Isobernsteinsäure mit Chlorcalcium zusammen, so entsteht in der Wärme sofort, in der Kälte erst nach einiger Zeit ein deutlich krystallinischer Niederschlag. Reiben mit dem Glasstabe an den Gefässwänden beschleunigt die Abscheidung des Salzes, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Es verträgt Erhitzen bis zu 200°, was um so bemerkenswerther ist, als die meisten Salze der Isobernsteinsäure sich schon bei 100° zu zersetzen anfangen.

0,3045 Grm. Substanz bei 200° getrocknet, verloren 0,0123 Wasser.

Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}COOCa\\COOCa\end{cases} + 1$ aq.

		gef.
Trocknes Salz	95,16	95,96
Krystallwasser	4,84	4,04
	100,00	100,00

0,2921 Grm. des trocknen Salzes über der Glasbläserlampe geglüht, gaben 0,1037 Calciumoxyd.

	ber.	gef.
Säureanhydrid . .	64,15	64,50
Kalkerde	35,85	35,50
	100,00	100,00

Der neutrale bernsteinsaure Kalk krystallisirt mit 6 aq.

Neutrales isobernsteinsaures Blei:

$C_2H_4\left\{\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\}Pb + 1$ aq. Bringt man essigsaures Blei zu einer Lösung der freien Isobernsteinsäure, so fällt das neutrale Bleisalz in der Kälte in Flocken, in der Wärme körnig krystallinisch nieder. Es ist schwer löslich in Wasser und Essigsäure, ziemlich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Gegenwart von Ammonsalzen befördert gleichfalls die Löslichkeit. Es verliert bei 140° vollständig sein Krystallwasser und fängt bei dieser Temperatur an, sich zu bräunen.

0,7867 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0174 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\}Pb + 1$ aq.

		gefunden
Trocknes Salz . .	97,29	97,78
Krystallwasser . .	2,71	2,22
	100,00	100,00

Eine Bleibestimmung nach der Methode von Berzelius als Blei + Bleioxyd ergab 60,71 Proc. Blei für das wasserfreie Salz statt 60,80 Proc.

Beim Kochen eines Alkalisalzes der Isobernsteinsäure mit einem Ueberschusse von essigsaurem Blei entsteht bei gehöriger Concentration ein pflasterartiger Niederschlag, ähnlich wie ihn Fehling und Döpping bei gleicher Behandlung eines Alkalisalzes der Bernsteinsäure erhielten.

Neutrales isobernsteinsaures Silber: $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}\right.$.
Es fällt beim Versetzen der Lösung der Isobernsteinsäure mit salpetersaurem Silber als weisses Pulver nieder, ist in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht, in Ammoniak aber sehr leicht löslich. Das feuchte Salz zersetzt sich schon unter 80°, während das trockne Salz eine Temperatur von 90° verträgt. Höher erhitzt fängt es an, sich zu bräunen. Das neutrale bernsteinsaure Silber bräunt sich erst bei 180° (Döpping) oder 200° (Fehling).

0,1283 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,0835 Grm. Silber.

0,6856 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3629 Grm. Kohlensäure und 0,0996 Grm. Wasser.

		ber.	gef.
C_4	48	14,45	14,45
H_4	4	1,20	1,61
Ag_2	216	65,06	65,08
O_4	64	19,29	
	332	100,00	

Ich lasse hier noch einige Mittheilungen über das Verhalten der Isobernsteinsäure folgen, welche in mancher Hinsicht der Vervollständigung bedürfen; ich selbst bin gegenwärtig durch andere Arbeiten so sehr in Anspruch genommen, dass ich während längerer Zeit nicht im Stande sein werde, gegenwärtige Untersuchungen fortzusetzen.

Bei der trocknen Destillation spaltet sich die Isobernsteinsäure leicht und vollständig in Propionsäure und Kohlensäure, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C \left\{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C . COOH + CO_2.$$

Die überdestillirte Propionsäure wurde in das Silbersalz verwandelt, welches die dem propionsauren Silber eigenthümliche Krystallisation zeigte.

0,1613 Grm. des Salzes gaben beim Glühen 0,0963 Grm. Ag.

Berechnet für: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C . COOAg$

		gef.
Säure	40,34	40,30
Silber	59,66	59,70
	100,00	100,00

Die gewöhnliche Bernsteinsäure giebt bekanntlich bei der trocknen Destillation Anhydrid und Wasser.

Bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor und Isobernsteinsäure unter starker äusserer Abkühlung entsteht ein durch Wasser ausfällbares Oel, welches unter dem Exsiccator erstarrt und warzenähnlich krystallisirt.

Verhalten gegen Brom.

Die Monobromverbindung der gewöhnlichen Bernsteinsäure ist bekanntlich schwer zu erhalten, indem sich bei Behandlung der wässerigen Lösung mit Brom vornehmlich Bibrombernsteinsäure bildet.

Dieses eigenthümliche Verhalten rührt wahrscheinlich von der Lagerung der Wasserstoffatome des Aethylens in der Bernsteinsäure her und es liess sich erwarten, dass die Isobernsteinsäure, in welcher $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C$ mit den Carboxylen verbunden ist, vornehmlich leicht Monosubstitutionsproducte liefern wird. Der Versuch hat meine Voraussetzung bestätigt. Die wässerige ziemlich verdünnte Lösung wurde mit etwas mehr als dem doppelten Aequivalente Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt entfärbte sich schon nach einstündigem Erhitzen; ich brachte denselben, ohne ihn zuvor durch Abdampfen zu concentriren, ins Vacuum. Nach kurzer Zeit schossen ganz vorzüglich ausgebildete Krystalle, Säulen mit Pyramidenflächen, an, welche durch etwas anhängendes Brom gelb gefärbt waren und an der Luft ausnehmend leicht zerflossen. Nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier war die Säure nur noch schwach gelb gefärbt. Um sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, löste ich sie in Wasser auf, konnte aber aus der Lösung nicht wieder schön ausgebildete Krystalle erhalten. Ich nahm daher zur Brombestimmung die durch freies Brom ein wenig gefärbte schön krystallisirte Säure, woraus sich der etwas zu hohe Bromgehalt erklärt.

0,1774 Grm. Substanz gaben mit Kalk verbrannt 0,1803 Grm. Bromsilber.

Berechnet für $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Br \end{matrix}\right\} C \left\{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$

	Berechnet	gef.
Brom	40,6	43,2

Die Bibrombernsteinsäure enthält 74,0 Proc. Brom.

Aus dieser Monobromisobernsteinsäure dürfte sich leicht Asparaginsäure darstellen lassen.

Verhalten gegen Jod.

Erhitzt man Isobernsteinsäure mit Jod in einem zugeschmolzenen Rohr auf 120° und verdampft den Inhalt auf dem Wasserbade, so entweicht Jodwasserstoffsäure und es hinterbleibt ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver von schwach gelblicher Färbung, welches wahrscheinlich Monojodisobernsteinsäure ist.

So weit gegenwärtig die gemachten Erfahrungen reichen, unterscheidet sich die Isobernsteinsäure von der Bernsteinsäure:

1) Durch leichtere Löslichkeit in Wasser und Aether (Wichelhaus).

2) Ihre Alkalisalze geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag (id.).

3) Sie schmilzt bei 130° (?), während die Bernsteinsäure bei 180° schmilzt (id.).

4) Sie fängt schon vor 100° an zu sublimiren, während die Bernsteinsäure bei 140° sublimirt (der Verfasser).

5) Bei der trocknen Destillation giebt sie Propionsäure und Kohlensäure, während die Bernsteinsäure in Anhydrid und Wasser zerfällt (id.).

6) Durch leichte Bildung von Monosubstitutionsproducten (id.).

7) Durch den verschiedenen Wassergehalt und das Verhalten ihrer Salze (id.).

Ueber die Constitution der Isobernsteinsäure bleibt, nach den gründlichen Besprechungen, welche dieselbe in der letzten Zeit erfahren, wenig zu sagen übrig; indessen will ich bemerken, dass die Formel, welche Wichelhaus (a. a. O.) für dieselbe vorgeschlagen hat, mir die Entstehung und das Verhalten der Säure am besten zu erklären scheint; ich habe mich ihrer deshalb, wenn auch in etwas veränderter Form, bedient. Endlich möchte ich noch im Anschluss an die oben mitgetheilten Thatsachen darauf aufmerksam machen, dass die Isobernsteinsäure und ihre Gruppe, als deren Anfangsglied die Malonsäure zu betrachten ist, als die den einbasischen fetten Säuren zugehörigen zweibasischen fetten Säuren angesehen werden können, eine Annahme, welche namentlich durch die Leichtigkeit gerechtfertigt erscheint, mit welcher diese Säuren in der That in die entsprechenden einbasischen fetten Säuren übergehen. Bedenkt man ferner, wie leicht sich in der Isobernsteinsäure ein Wasserstoffatom substituiren lässt, so dürfte es unschwer sein, durch

Substituirung desselben durch Cyan und Behandlung mit Kalilauge zu einer entsprechenden Gruppe dreibasischer Säuren zu gelangen.

Man hätte dann folgendes System von fetten Säuren:

Monocarbonsäuren. Reihe der einbas. fetten Säuren.	Dicarbonsäuren. Reihe der zweibas. fetten Säuren.	Tricarbonsäuren. Reihe der dreibas. fetten Säuren.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C.COOH$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}C.\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$	$H.C\left\{\begin{matrix}COOH\\OOOH\\COOH\end{matrix}\right.$
Essigsäure	Malonsäure	unbekannt
$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C.COOH$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}C.\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$	$CH_3.C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$
Propionsäure	Isobernsteinsäure	unbekannt
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Mit der von vielen Chemikern beifällig aufgenommenen Hypothese, dass zwei isomere Aethylene existiren, ist die Isomerie der beiden Bernsteinsäuren scheinbar leicht erklärt, wenn man annimmt, dass die gewöhnliche Bernsteinsäure das eine und die Isobernsteinsäure das andere Aethylen bei sonst gleicher Constitution enthält, was folgende Formeln symbolisch ausdrücken:

$$\underbrace{\begin{pmatrix}CH_2\\CH_2\end{pmatrix}\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Bernsteinsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Isobernsteinsäure}}$$

So sehr diese Interpretation durch ihre Einfachheit im ersten Augenblicke sich zu empfehlen scheint, so kann ich ihr, abgesehen davon, dass ich die Annahme zweier isomerer Aethylene und insbesondere die Hypothese von der Existenz eines Aethylens von der Zusammensetzung: $\begin{pmatrix}CH_2\\CH_2\end{pmatrix}$ nicht theile, hauptsächlich aus dem Grunde nicht beipflichten, weil dieselbe unerklärt lässt, dass die Isobernsteinsäure gegenüber der stabilen Bernsteinsäure beim Erhitzen so leicht in Kohlensäure und Propionsäure zerfällt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass von zwei sonst analog constituirten Dicarbonsäuren die eine deshalb kein Anhydrid giebt, weil sie da, wo die andere das zweiwerthige Radical $\begin{pmatrix}CH_2\\CH_2\end{pmatrix}$ besitzen soll, das iso-

mere zweiwerthige Radical von der Zusammensetzung $\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} C\Big)$ enthält.

Die Isomerie der Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure lässt sich auf andere Weise erklären.

Die Milchsäure (Oxypropionsäure): $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\HO\end{matrix}\right\} C.[CO]OH$, galt früher als zweibasische Säure, weil sie zwei durch Metalle und andere Radicale vertretbare Wasserstoffatome enthält. Man hat nachher erkannt, dass diese Eigenschaft allein nicht ausreicht, über die Basicität einer Säure zu entscheiden, und dass die Milchsäure gleich der Propionsäure, deren Abkömmling sie ist, zu den einbasischen Säuren gehört.

Eine analog constituirte einbasische Säure wird resultiren, wenn an Stelle des Wasserstoffs der Propionsäure, welches in der Milchsäure durch Hydroxyl substituirt ist, das einwerthige Carboxylradical tritt.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\HO\end{matrix}\right\} C'.[CO]OH \ldots\ldots \text{Oxypropionsäure.}$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\COOH\end{matrix}\right\} C'.[CO]OH \ldots\ldots \text{Carboxylpropionsäure.}$$

Ich hege die Ansicht, dass letzteres Derivat der Propionsäure mit der Isobernsteinsäure identisch ist, und ich erachte demnach die Isobernsteinsäure in Wirklichkeit als einbasische Säure. Dass darin zwei Wasserstoffatome, wie es scheint mit gleicher Leichtigkeit, durch Metalle vertretbar sind, ist hier viel weniger auffallend, als bei der Milchsäure, da in der Carboxylpropionsäure der Wasserstoff des dem Radical angehörenden Carboxyls, in der Milchsäure der des gleich fungirenden Hydroxyls zu substituiren ist.

Für diese Hypothese spricht auch die Wahrnehmung, dass die Isobernsteinsäure ebenso wenig wie die anderen einbasischen Säuren beim Erhitzen Wasser ausgiebt, und dass sie so nicht in ein Säureanhydrid umzuwandeln ist.

Die in der Formel: $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\COOH\end{matrix}\right\} C.[CO]OH$ sich ausdrückenden intimen Beziehungen der Isobernsteinsäure zur Propionsäure gewinnen weitere Begründung, einmal durch die Leichtigkeit, womit erstere unter Abspaltung von Kohlensäure in letztere übergeht, und sodann durch ihre Entstehung aus Cyanpropionsäure:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ H \\ CN \end{array}\right\} C.[CO]OH$$ Cyanpropionsäure.

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ H \\ COOH \end{array}\right\} C.[CO]OH$$ Isobernsteinsäure.

Vielleicht gelingt es, die Isobernsteinsäure durch passende Oxydationsmittel in Kohlensäure und Milchsäure zu verwandeln, oder sie mittelst Jodwasserstoffsäure in Isobuttersäure:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{array}\right\} C.[CO]OH$$ überzuführen. Diese und ähnliche Versuche würden noch manche anzustellen sein, um über die Frage nach der Constitution der Isobernsteinsäure und über die Ursache ihrer Isomerie mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure endgültig zu entscheiden.

Die Bildungsweise und das Verhalten der Malonsäure in der Wärme lässt gleichfalls vermuthen, dass dieselbe nicht die der zweibasischen Bernsteinsäure correspondirende Säure und somit nicht das wirkliche Anfangsglied der Reihe der zweibasischen Säuren ist, sondern dass sie der Isobernsteinsäure entspricht und demnach als Carboxylessigsäure

$$\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ CN \end{array}\right\} C.[CO]OH$$ Cyanessigsäure

$$\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ COOH \end{array}\right\} C.[CO]OH$$ Malonsäure

aufzufassen ist.

Ueber diese Fragen werden in meinem Laboratorium so eben Versuche gemacht. H. K.

XLIV.

Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins.

Von Dr. Franz Otto Pazschke.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 82; 1870.)

Ueber die Identität der Dichlorhydrine aus Glycerin und aus Epichlorhydrin.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung[1]) betrachtet Professor Kolbe das Epichlorhydrin als eine Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs, dessen vier Affinitäten durch ein Atom zweiwerthigen Methylens, durch ein Atom Oxymethyl und ein Atom Chlor gesättigt sind, wie die Formel $\left.\begin{matrix} CH_2'' \\ CH_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} C$ symbolisch ausdrückt.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht führt Professor Kolbe die Thatsache an, dass nach den bisherigen Erfahrungen das direct aus Glycerin dargestellte Dichlorhydrin identisch ist mit dem Dichlorhydrin, welches sich durch Addition der Elemente von Salzsäure zu Epichlorhydrin bildet.

Betrachtet man mit Kolbe das Dichlorhydrin aus Glycerin nach der Formel $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} C$ zusammengesetzt, so kann der Process, durch welchen dasselbe unter Verlust der Elemente von Chlorwasserstoff in Epichlorhydrin übergeht, auf zweierlei Weise interpretirt werden, vorausgesetzt, dass der Wasserstoff stets aus der Methylgruppe des Dichlorhydrins genommen wird[2]).

Entweder begiebt sich das zweite Chloratom an die Stelle des austretenden Wasserstoffs in das Methyl; das Epichlorhydrin wäre dann eine dem Isopropylen entsprechende Verbindung des zweiwer-

---

[1]) Kolbe: Die chemische Constitution des Glycerins etc. Ann. Chem. Pharm., 150, 339.

[2]) Kolbe l. c. S. 344.

thigen Kohlenstoffs mit Chlormethyl und Oxymethyl = $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2O\end{matrix}\right\}C$, und es entstände nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2O\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C - HCl = \left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2O\end{matrix}\right\}C''.$$

Oder das Wasserstoffatom im Methyl bleibt ohne Ersatz, und die Methylgruppe wird zu Methylen reducirt; das Epichlorhydrin wäre somit nach der Formel $\left.\begin{matrix}CH_2''\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C$ zusammengesetzt, und seine Entstehung aus Glycerin verliefe im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2O\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C - HCl = \left.\begin{matrix}CH_2''\\CH_2O\\Cl\end{matrix}\right\}C.$$

Jenes nach der Formel $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2O\end{matrix}\right\}C$ zusammengesetzte Epichlorhydrin würde nun unter Aufnahme der Elemente von Salzsäure ein Dichlorhydrin geben, welches sich voraussichtlich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2O\end{matrix}\right\}C + HCl = \left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2O\\Cl\\H\end{matrix}\right\}C$$

bildet.

Dieses Dichlorhydrin würde aber verschieden sein von dem direct aus Glycerin dargestellten; beide wären nur isomer, nicht aber identisch. Hat dagegen das Epichlorhydrin die der Formel $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C$ entsprechende chemische Constitution, so wird obiger Process voraussichtlich im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C + HCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3O\\Cl_2\end{matrix}\right\}C.$$

Das so entstandene Dichlorhydrin wäre mit dem direct aus Glycerin dargestellten Dichlorhydrin identisch.

Eine nochmalige genaue Vergleichung beider Dichlorhydrine war daher wünschenswerth, und ich habe dieselbe auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe übernommen. Das Material zu den Untersuchungen stellte ich mir nach der Methode von Reboul dar.

Zur Bereitung des Dichlorhydrins aus Glycerin unterwarf ich ein, bei 100° mit Salzsäure gesättigtes, Gemisch von 2 Theilen Glycerin und 1½ Theilen Eisessig der fractionirten Destillation. Der von 140° bis 180° siedende Theil, welcher neben Dichlorhydrin noch Essigsäure enthielt, wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit Wasser gewaschen, hierauf im Wasserbade erst mit Chlorcalcium und dann mit wasserfreiem Kupfervitriol getrocknet.

Das so gewonnene unreine Dichlorhydrin habe ich nun so lange der fractionirten Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt constant blieb. Er lag bei 176° bis 177° (uncorrigirt). Die Fractionen vom unreinen Dichlorhydrin wurden, gemengt mit dem von 180° bis 210° übergegangenen Destillate, auf Epichlorhydrin verarbeitet.

Reboul schreibt vor, je 500 Cc. des Destillates mit einer concentrirten Lösung von 350 Grm. Kalihydrat zu schütteln. Carius dagegen empfiehlt, statt der Kalilauge trocknes, grob gepulvertes Aetznatron anzuwenden.

Ich habe die letzte Methode vorgezogen, weil sie bessere Ausbeute giebt. Durch Fractioniren und Trocknen über wasserfreiem Kupfervitriol erhält man schliesslich reines, von 117° bis 118° siedendes Epichlorhydrin. Dieses schüttelte ich nun mit rauchender Salzsäure, so lange sich die Flüssigkeit noch erwärmte, goss hierauf die überschüssige Säure von dem als Oelschicht am Boden des Gefässes befindlichen Dichlorhydrin ab, und fractionirte das Letztere nach dem Waschen und Trocknen im Wasserbade.

Nach zweimaliger Rectification ging der grösste Theil bei 175° bis 176° über.

Die genaue Vergleichung der Siedepunkte und specifischen Gewichte beider Dichlorhydrine ergab folgende Zahlen:

	a. Dichlorhydrin aus Glycerin.	b. Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin.
Siedepunkt	176° bis 177°	175° bis 176°
Specif. Gw. b. 17,5°	1,366	1,366

In calibrirten Cylindern mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, zeigten beide Verbindungen gleiche Löslichkeit.

Beide Dichlorhydrine stimmen somit in ihren physikalischen Eigenschaften so sehr überein, dass ihre chemische Identität wohl nicht bezweifelt werden darf.

Es schien mir ferner von Interesse, die Sulfonsäure und Carbonsäure darzustellen, welche sich vom Epichlorhydrin durch Vertretung des Chlors durch die Atomgruppen $(SO_2)OH$ resp. $(CO)OH$ ableiten.

Wenn es gelang, diese Säuren in hinreichender Menge zu erhalten, so konnte das Studium ihrer Metamorphosen bei der Einwirkung verschiedener Reagentien neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der chemischen Constitution des Epichlorhydrins geben.

Es musste sich dann entscheiden, ob die oben gegebene Constitutionsformel für das Epichlorhydrin $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C$ eine befriedigende Interpretation aller Reactionen zu geben vermag.

Die Sulfonsäure, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}C.(SO_2)OH$, hoffte ich nach der Methode von Strecker durch Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kali auf Epichlorhydrin zu erhalten.

Voraussichtlich verläuft der Process im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C + \begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}(SO) = \left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}C.(SO_2)OK + KCl.$$

Ferner beabsichtigte ich durch Behandeln des Epichlorhydrins mit Cyankalium das entsprechende Cyanür, das Epicyanhydrin, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}C\,CN$, darzustellen, welches beim Kochen mit Alkalien die Carbonsäure, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}C.(CO)OH$, geben muss.

Nachstehende Gleichungen mögen diese Umsetzungen interpretiren:

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C + KCN = \left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}CCN + KCl$$

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}CCN + KOH + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}C.(CO)OK + H_3N.$$

Ich werde im Folgenden die hierüber angestellten Versuche beschreiben. —

Ueber die Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kalis auf Epichlorhydrin.

Eine concentrirte wässerige Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali wurde mit der nach obiger Gleichung berechneten Menge Epichlorhydrin in einer Retorte am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Einwirkung ging sehr rasch vor sich; nach zweistündi-

gem Kochen war das Epichlorhydrin, welches anfangs als Oelschicht auf der Flüssigkeit schwamm, verschwunden. Der Inhalt der Retorte hatte sich gelb gefärbt und besass einen stechenden Geruch; er wurde filtrirt und nach einiger Zeit schied sich eine reichliche Menge schöner Krystalle aus.

Nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier gab das Salz bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 2,0015 Grm. Salz verloren bei 130° 0,218 Grm. H_2O, entsprechend 10,89 Proc. H_2O.

II. 0,3032 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,139 Grm. CO_2 und 0,067 Grm. H_2O, entsprechend 12,5 Proc. C und 2,45 Proc. H.

III. 0,398 Grm. bei 130° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2345 Grm. K_2SO_4, entsprechend 26,45 Proc. K.

Die Formel $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C.SO_2OK$

	verlangt		gefunden
C_3	36	20,45	12,5
H_5	5	2,84	2,45
O_4	64	36,37	—
S	32	18,18	—
K	39	22,16	26,45
	176	100,00	

Ein Molekül Krystallwasser entspricht 9,28 Proc. H_2O; gefunden wurde 10,89 Proc.

Wie man sieht, weichen die gefundenen Zahlen bedeutend von den berechneten ab; das Kalisalz der Säure $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C.(SO_2)OH$ war demnach nicht entstanden.

Dagegen stimmen die Zahlen vollkommen überein mit denjenigen, welche sich für die procentische Zusammensetzung des disulfoglycerinsauren Kalis berechnen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet für $C_3H_6S_2O_7K_2$

			gefunden
C_3	36	12,16	12,50
H_6	6	2,02	2,45
S_2	64	21,59	—
O_7	112	37,78	—
K_2	78	26,45	26,45
	296	100,00	

Ausserdem enthält das Salz 2 Moleküle Krystallwasser = 10,84 Proc.; gefunden wurden 10,89 Proc. H_2O.

Schäuffelen[1]), welcher das Kalisalz dieser Säure beim Kochen des Dichlorhydrins mit neutralem schwefligsaurem Kali erhielt, hat noch eine Reihe von Salzen dargestellt und genau beschrieben.

Ich war somit in den Stand gesetzt, die Salze der von mir erhaltenen Säure mit der Beschreibung der disulfoglycerinsauren Salze zu vergleichen.

Zur genauen Controle stellte ich ferner auch einige Salze der Disulfoglycerinsäure aus Dichlorhydrin dar.

Wie sich aus dem Folgenden ergiebt, zeigen die Salze der aus Epichlorhydrin dargestellten Säure genau die Eigenschaften und das Aussehen der disulfoglycerinsauren Salze.

Disulfoglycerinsaures Kali.

Wie oben angegeben, ist es durch Kochen einer Lösung von 1 Molekül neutralem schwefligsaurem Kali mit 1 Molekül Epichlorhydrin erhalten.

Das Salz löst sich in kaltem Wasser leicht auf, noch leichter in heissem Wasser. Durch Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung abgeschieden.

Die Krystallform war übereinstimmend mit der von C. Werner gegebenen Zeichnung. Die Krystalle gehören nach Letzterem zum rhombischen System und stellen eine Combination von $\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, oP und ∞P vor; sie sind in der Richtung der Brachydiagonale gestreckt, und daher von säulenförmigem Habitus.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:

I. 2,0175 Grm. verloren bei 130° 0,2195 Grm. H_2O = 10,87 Proc.

II. 0,629 Grm. gaben 0,2525 Grm. CO_2 und 0,1845 Grm. H_2O = 10,94 Proc. C und 3,26 Proc. H.

III. 0,4425 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,6369 Grm. Ba_2SO_4, entsprechend 19,75 Proc. S.

IV. 0,541 Grm. gaben 0,2825 Grm. K_2SO_4 = 23,44 Proc. K.

V. 0,763 Grm. gaben 0,402 Grm. K_2SO_4 = 23,65 Proc. K.

VI. 0,744 Grm. gaben 0,3898 Grm. K_2SO_4 = 23,52 Proc. K.
IV. V. VI. im Mittel 23,54 Proc. K.

Das lufttrockne Salz: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2O\end{matrix}\right\}C\begin{matrix}SO_2OK\\SO_2OK\end{matrix} + 2H_2O$,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., 148, 111.

	verlangt		gefunden
C_3	36	10,84	10,94
H_{10}	10	3,01	3,25
S_2	64	19,38	19,75
O_9	144	43,38	—
K_2	78	23,49	23,54
	332	100,00	
$2 H_2O$	36	10,84	10,87

0,6625 Grm. des bei 130⁰ getrockneten Salzes gaben 0,3865 Grm. K_2SO_4, entsprechend 26,21 Proc. K; die Formel verlangt 26,45 Proc.

Disulfoglycerinsaurer Baryt.

Eine Lösung des nach obiger Methode bereiteten Kalisalzes wurde mit der berechneten Menge Chlorbariumlösung versetzt.

Nach einiger Zeit bildeten sich weisse Krusten des Barytsalzes, welche unter dem Mikroskop als feine, concentrisch gruppirte Nadeln erscheinen.

Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; Alkohol fällt die wässerige Lösung.

Aus Dichlorhydrin dargestelltes Barytsalz zeigte dieselben Eigenschaften.

Die Analyse ergab der Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C \cdot \begin{pmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} OBa \\ OBa \end{matrix} + 2 H_2O$$

entsprechende Zahlen.

I. 1,3375 Grm lufttrocknes Salz verloren bei 130⁰ 0,123 Grm. H_2O = 9,19 Proc.

II. 0,536 Grm. gaben 0,1855 Grm. CO_2 und 0,1415 Grm. H_2O = 9,43 Proc. C und 2,92 Proc. H.

III. 0,521 Grm. gaben 0,3095 Grm. Ba_2SO_4 = 34,93 Proc. Ba.

IV. 0,6765 Grm gaben 0,4025 Grm. Ba_2SO_4 = 34,97 Proc. Ba.

III. und IV. im Mittel 34,95 Proc. Ba.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	9,21	9,43
H_{10}	10	2,55	2,92
S_2	64	16,39	—
O_9	144	36,82	—
Ba_2	137	35,03	34,95
	391	100,00	
$2 H_2O$	36	9,23	9,19

0,397 Grm. des bei 130⁰ getrockneten Salzes gaben 0,2585 Grm. Ba_2SO_4 = 38,28 Procent Ba; das wasserfreie Salz verlangt 38,59 Proc. Ba.

Disulfoglycerinsaures Blei.

Aus der wässerigen Lösung des Barytsalzes wurde der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht.

Die vom überschüssigen Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen das Bleisalz in farblosen Krystallen, welche in Wasser leicht löslich waren.

Die Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes gab mit der Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C \cdot \left.\begin{pmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{pmatrix}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Pb'' + 2\,H_2O$$

übereinstimmende Zahlen.

I. 1,6705 Grm. verloren bei 120⁰ 0,1305 Grm. H_2O = 7,81 Proc.

II. 0,448 Grm. gaben 0,2945 $PbSO_4$ = 44,91 Proc. Pb.

III. 1,5385 Grm. des bei 120⁰ getrockneten Salzes gaben 1,101 Grm. $PbSO_4$ = 48,88 Proc. Pb.

Berechnet

a) für lufttrocknes Salz

		gefunden
Pb	44,90	44,91
H_2O	7,80	7,81

b) für wasserfreies Salz

Pb	48,82	48,88

Es war nun noch festzustellen, welchem Processe die Disulfoglycerinsäure ihre Entstehung verdankt.

Am einfachsten erscheint mit die Annahme, dass auf ein Molekül Epichlorhydrin gleichzeitig zwei Moleküle schwefligsaures Kali einwirken.

Nach dieser Voraussetzung entstände zunächst aus 1 Molekül Epichlorhydrin und 1 Molekül schwefligsaurem Kali durch Wechselzersetzung Chlorkalium und das Kalisalz der Säure

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2O \end{matrix}\right\} C \cdot (SO_2)OH,$$

welches sich bei seinem Entstehen sofort mit dem zweiten Molekül schwefligsaurem Kali zu der Verbindung

$$\left.\begin{matrix} CH_2K \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C . \begin{pmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$$

vereinigt.

Dieses Salz kann aber in wässeriger Lösung nicht bestehen, sondern zerfällt unter Aufnahme der Elemente von Wasser in disulfoglycerinsaures Kali und Kalihydrat.

Das freie Kalihydrat wirkt weiter zersetzend auf das überschüssige Epichlorhydrin ein, wodurch sich die gelbe Farbe und der stechende Geruch der Flüssigkeit nach beendeter Reaction erklären.

Nachstehende Gleichungen mögen obige Auffassung der Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kali auf Epichlorhydrin interpretiren:

$$\text{I. } \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} C + (SO)\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} = \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C . (SO_2)OK + KCl.$$

$$\text{II. } \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C . (SO_2)OK + (SO) \left.\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_2K \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C . \begin{pmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}.$$

$$\text{III. } \left.\begin{matrix} CH_2K \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C . \begin{pmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C . \begin{pmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} + KOH.$$

Sind diese Zersetzungsgleichungen richtig, so muss sich, bei Anwendung von 2 Molekülen schwefligsaurem Kali auf ein Molekül Epichlorhydrin, freies Kalihydrat nachweisen lassen.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Nach dem Kochen einer Lösung von 2 Molekülen schwefligsaurem Kali mit 1 Molekül Epichlorhydrin reagirte die Flüssigkeit stark alkalisch, während die angewandte Lösung des schwefligsauren Kalis vorher Curcumapapier kaum bräunte.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich auch hier das disulfoglycerinsaure Kali in schönen Krystallen aus, deren Analyse und Eigenschaften die Identität mit dem Kalisalz der Disulfoglycerinsäure aus Dichlorhydrin feststellten. Das zwischen Fliesspapier getrocknete Salz wurde analysirt, und es verloren

1,9425 Grm. bei 130° 0,2105 Grm. H_2O = 10,83 Proc.

0,3275 Grm., bei 130° getrocknet, gaben ferner 0,1935 Grm. K_2SO_4 entsprechend 26,52 Proc. K.

0,2080 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,1225 Grm. K_2SO_4, entsprechend 26,48 Proc. K.

Die Formel $C_3H_6O(SO_2OK)_2$ verlangt 26,45 Proc. K und 2 Molekül Krystallwasser entsprechend 10,84 Proc. H_2O. —

Ausser den oben beschriebenen Salzen hat Schäuffelen noch ein wasserfreies Barytsalz und das Silbersalz der Disulfoglycerinsäure bereitet.

Ich habe das nach der letzten Methode erhaltene disulfoglycerinsaure Kali zur Darstellung dieser Verbindungen benutzt.

Wasserfreier disulfoglycerinsaurer Baryt.

Schäuffelen giebt an, beim Vermischen der kochend heissen Lösungen von disulfoglycerinsaurem Kali und Chlorbarium zuweilen sogleich einen krystallinischen Niederschlag erhalten zu haben, welcher sich bei der Analyse als wasserfreier disulfoglycerinsaurer Baryt erwies.

Ich habe gefunden, dass man dieses Salz stets erhält, wenn man in einer concentrirten Lösung von Chlorbarium die berechnete Menge disulfoglycerinsaures Kali auflöst, und die Flüssigkeit noch längere Zeit kochen lässt. Hat die Flüssigkeit einen bestimmten Concentrationsgrad erreicht, so scheidet sich das wasserfreie Salz als krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich unter dem Mikroskop von dem wasserhaltigen Salze verschieden zeigt.

Während dieses in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, besteht der Niederschlag vom wasserfreien Barytsalz aus verhältnissmässig breiteren, einzeln auftretenden Prismen.

Das Salz löst sich selbst in heissem Wasser schwer auf.

Die Analyse ergab folgendes:

0,838 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 130⁰ nur 0,001 Grm. H_2O.

0,837 Grm. des bei 130⁰ getrockneten Salzes gaben 0,547 Grm. Ba_2SO_4 = 38,42 Proc. Ba.

0,738 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,483 Grm. Ba_2SO_4 = 38,64 Proc. Ba.

Die Formel $C_3H_6O(SO_2OBa)_2$

	verlangt	gefunden	
Ba =	38,59	38,42	38,64

Aus Dichlorhydrin dargestelltes Kalisalz verhielt sich auf gleiche Weise. Auch hier schied sich beim Kochen der gemischten concentrirten Lösungen von Chlorbarium und vom Kalisalz das wasserfreie Barytsalz aus.

0,526 Grm. des Niederschlages verloren, nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier auf 150⁰ erwärmt, nicht an Gewicht, und gaben 0,347 Grm. Ba_2SO_4 = 38,71 Proc., während die Formel 38,59 Proc. verlangt.

Disulfoglycerinsaures Silber

bereitete ich durch Kochen der, aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure erhaltenen, freien Säure mit überschüssigem Silberoxyd.

Nach dem Eindampfen schied sich das Silbersalz in weissen, warzenförmigen Krystallen aus.

Es ist wasserfrei und hinterlässt nach dem Glühen reines metallisches Silber, wie nachfolgende Analysen zeigen:

0,4115 Grm lufttrocknes Salz gaben 0,2055 Grm. Ag = 49,94 Proc.
0,6265 Grm. gaben 0,313 Grm. Ag = 49,97 Proc.

Die Formel $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C \cdot \begin{matrix} SO_2OAg \\ SO_2OAg \end{matrix}$

	verlangt	gefunden	
Ag =	49,77	49,94	49,97

Das aus Dichlorhydrin gewonnene Silbersalz krystallisirte in denselben Formen wie das vorige Salz und hinterliess nach dem Glühen ebenfalls reines Silber.

0,405 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2015 Grm. Ag = 49,75 Proc.: die Formel verlangt 49,77 Proc. Ag.

Die Identität der von mir durch Einwirkung von 1, resp. 2 Molekülen schwefligsaurem Kali auf 1 Molekül Epichlorhydrin erhaltenen Sulfonsäure mit der Disulfoglycerinsäure ist somit erwiesen.

Bildung der Disulfoglycerinsäure aus chlormethyloisäthionsaurem Natron und neutralem schwefligsauren Natron.

Die oben gegebene Interpretation der Entstehung des disulfoglycerinsauren Kalis aus Epichlorhydrin lässt die Bildung derselben Säure noch auf andere Weise voraussehen. Eine früher aufgefundene Reaction des Epichlorhydrins gestattet, den Substitutions- und Additionsprocess, welche bei obiger Bildung der Disulfoglycerinsäure gleichzeitig neben einander verlaufen, in zwei getrennten Phasen nach einander vor sich gehen zu lassen.

Darmstädter hat gefunden[1]), dass sich gleiche Moleküle Epichlorhydrin und saures schwefligsaures Natron, in wässeriger Lösung und hermetisch verschlossenen Röhren, bei 100°, zu dem Natronsalz einer Sulfonsäure, der Chlormethyloisäthionsäure vereinigen:

---

[1]) Darmstädter, Ann. Chem. Pharm., 148, 125.

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C + (SO)\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C.(SO_2)ONa.$$

Erhitzt man nun dieses Salz mit einer Lösung von neutralem schwefligsauren Natron, so tritt voraussichtlich die Gruppe $(SO_2)ONa$ an die Stelle des Chlors; es bildet sich disulfoglycerinsaures Natron und Chlornatrium, wie folgende Gleichung symbolisch ausdrückt:

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C.(SO_2)ONa + (SO)\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} = NaCl + \left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}C.\begin{pmatrix}SO_2\\SO_2\end{pmatrix}\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$$

Die Leichtigkeit, mit welcher Epichlorhydrin von neutralem schwefligsauren Kali angegriffen wird, liess mich vermuthen, dass die Vereinigung des sauren schwefligsauren Natrons mit Epichlorhydrin schon bei gewöhnlichem Drucke erfolgen könne. Ich erhitzte im Wasserbade eine concentrirte Lösung des Salzes mit dem gleichen Molekulargewicht Epichlorhydrin am aufsteigenden Kühler. Das Epichlorhydrin verschwand nach mehrstündigem Erwärmen vollständig, und der Inhalt des Kolbens erstarrte nach dem Erkalten zu einer festen Masse weisser, glänzender Krystalle.

Die Analyse der gereinigten Verbindung ergab jedoch einen anderen Wassergehalt, als der Entdecker der Säure angiebt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

a) Krystalle aus wässeriger Lösung.

0,4395 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 100° 0,0215 Grm. H_2O = 4,89 Proc.

1,2410 Grm. verloren 0,056 Grm. H_2O = 4,51 Proc.

0,6055 Grm. gaben 0,2065 Grm. Na_2SO_4 = 11,43 Proc. Na.

Die Formel $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\\Cl\end{matrix}\right\}C.(SO_2)ONa + \frac{1}{2}H_2O$

	verlangt	gefunden	
H_2O	4,38	4,89	4,51
Na	11,19	11,43	

0,2265 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben ferner 0,081 Grm. Na_2SO_4 = 11,58 Proc. Na, die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 11,70 Proc. Na. Die von Darmstädter gegebene Formel $C_3H_6ClO.(SO_2)ONa + 2H_2O$ erfordert 15,48 Proc. H_2O und 9,89 Proc. Na.

b) Krystalle aus alkoholischer Lösung.

1,604 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,0745 Grm. H_2O = 4,64 Proc. Die Formel mit $\frac{1}{2}$ Molekül H_2O verlangt 4,38 Proc. H_2O, die von Darmstädter gegebene $C_3H_6ClO.(SO_2)ONa + H_2O$, 8,39 Proc.

Ich war daher genöthigt, zur Controle eine Portion des Salzes nach dem ursprünglichen Verfahren, durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, darzustellen. Die Analyse der so gewonnenen, aus Wasser krystallisirten, gereinigten Verbindung ergab jedoch dieselben Resultate, wie das nach obiger Methode dargestellte Salz.

a) 1,150 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100⁰ 0,0515 Grm. H_2O = 4,47 Proc.

1,132 Grm. verloren bei 100⁰ 0,505 Grm. H_2O, entsprechend 4,46 Proc.

0,437 Grm. des bei 100⁰ getrockneten Salzes gaben 0,155 Grm. Na_2SO_4 = 11,67 Proc. Na.

Die Formel mit $\frac{1}{2}$ H_2O verlangt 4,38 Proc. H_2O, das wasserfreie Salz aber 11,70 Proc. Na.

b) 1,217 Grm. lufttrockner, aus Alkohol krystallisirter Substanz verloren bei 100⁰ 0,0555 Grm. H_2O = 4,56 Proc., übereinstimmend mit obiger Formel.

Es ist mir demnach nicht gelungen, das chlormethyloisäthionsaure Natron mit den, von **Darmstädter** angegebenen, Wassergehalten darzustellen.

Zur Bereitung des disulfoglycerinsauren Natrons kochte ich äquivalente Mengen von chlormethyloisäthionsaurem Natron und neutralem schwefligsauren Natron in einer Retorte am aufsteigenden Kühler.

Nach mehrstündigem Erhitzen liessen sich ziemliche Mengen von Chlornatrium in der Flüssigkeit nachweisen. Das Kochen wurde jetzt unterbrochen, und der Inhalt der Retorte zunächst mit Chlorbariumlösung und Barytwasser von Schwefelsäure und schwefliger Säure befreit.

Da nach **Darmstädter** das Barytsalz der Chlormethyloisäthionsäure leicht löslich ist, der disulfoglycerinsaure Baryt aber das entgegengesetzte Verhalten zeigt, so schien mir die Darstellung der Barytsalze der geeignete Weg zu sein, beide Verbindungen von einander zu trennen. Das eingedampfte Filtrat lieferte in der That nach Zusatz von Chlorbariumlösung, weisse Krystallgruppen vom Aussehen des disulfoglycerinsauren Baryts.

Dieselben wurden durch wiederholtes Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol gereinigt und dann analysirt.

0,6815 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 130⁰ getrocknet 0,0625 Grm. H_2O = 9,17 Proc., und gaben 0,4065 Grm. Ba_2SO_4 = 35,07 Proc. Ba.

0,4515 Grm. gaben 0,2685 Grm. Ba_2SO_4 = 34,96 Proc. Ba.

0,3165 Grm. gaben ferner 0,1105 Grm. CO_2 und 0,080 Grm. H_2O = 9,52 Proc. C und 2,80 Proc. H.

Die Formel des disulfoglycerinsauren Baryts

	verlangt		gefunden
C_3	36	9,21	9,52
H_{10}	10	2,55	2,80
S_2	64	16,39	—
O_9	144	36,32	—
Ba_2	137	35,03	35,07 34,96
	391	100,00	
$2H_2O$	36	9,23	9,17

Die wässerige Lösung des Barytsalzes vorsichtig mit kohlensaurem Kali gefällt, gab beim Eindampfen ein Kalisalz, welches genau das Aussehen des disulfoglycerinsauren Kalis und die Zusammensetzung desselben besass.

2,188 Grm. der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren bei 130° 0,238 Grm. H_2O = 10,88 Proc.

0,4955 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,291 Grm. K_2SO_4 = 26,36 Proc. K.

Die Formel $C_3H_6S_2O_7K_2 + 2H_2O$ verlangt 10,84 Proc. H_2O; das wasserfreie Salz 26,45 Proc. K.

Es entsteht somit bei der Einwirkung von neutralem schwefligsauren Natron auf chlormethyloisäthionsaures Natron in der That das Natronsalz der Disulfoglycerinsäure.

Einwirkung des Cyankaliums auf Epichlorhydrin.

Cyankalium und Epichlorhydrin wirken sowohl in wässeriger, als auch in alkoholischer Lösung leicht auf einander ein.

Erwärmt man eine concentrirte Cyankaliumlösung mit Epichlorhydrin nur wenig, so erhitzt sich plötzlich die Flüssigkeit unter Dunkelfärbung bis zum Kochen, und ein grosser Theil derselben wird durch die heftige Reaction aus dem Kühler herausgeschleudert.

Der Inhalt des Kolbens enthält jedoch keine krystallisirbare organische Verbindung.

Nach mehrfach abgeänderten Versuchen ist es mir gelungen, bei Anwendung einer verdünnteren Cyankaliumlösung, und durch sofortiges Abkühlen bei eintretender Reaction, eine organische Verbindung aus der Flüssigkeit abzuscheiden.

Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 15 Grm. Cyankalium in 60 Grm. Wasser mit 20 Grm. Epichlorhydrin tritt sehr bald heftige Reaction ein, welche man durch sofortiges Abkühlen des Gefässes zu mildern sucht.

Alsdann scheiden sich feine Blättchen aus der braunen Flüssigkeit aus, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol auflösen.

Nachdem diese Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt ist, krystallisirt sie in weissen, breiten Prismen.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sich der Körper in glänzenden, breiten, oft an einander gereihten Krystallen aus. Er schmilzt bei 162°.

Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,375 Grm. Substanz gaben 0,7975 Grm. CO_2 = 58,00 Proc. C und 0,279 Grm. H_2O = 4,68 Proc. H.

II. 0,3616 Grm. gaben 0,7635 Grm. CO_2 = 57,58 Proc. C; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

III. 0,3015 Grm. gaben 0,636 Grm. CO_2 = 51,53 Proc. C und 0,1755 Grm. H_2O = 6,46 Proc. H.

IV. 0,338 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas, 48,5 Cc. N von 11,5° unter 746 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,0574005 Grm. N = 16,98 Proc.

Die Formel des Epicyanhydrins $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}CCN$

	verlangt		gefunden		
C_4	48	57,83	58,00	57,58	57,53
H_5	5	6,03	6,48	—	6,46
N	14	16,87		16,98	
O	16	19,27		—	

Die Verbindung hat somit die Zusammensetzung des Epicyanhydrins.

Ich versuchte nun aus derselben durch Kochen mit Kalilauge die Carbonsäure $C_3H_5O.(CO)OH$ darzustellen. Es entweichen hierbei reichliche Mengen von Ammoniak, jedoch schwärzt sich die Flüssigkeit beim längeren Kochen, wie es scheint unter Zersetzung; denn versucht man nach vollendeter Einwirkung aus dem mit Schwefelsäure stark angesäuerten, eingedampften Rückstande die freie organische Säure auszuziehen, so erhält man nur ein negatives Resultat. Vertauscht man das Kalihydrat mit dem weniger stark wirkenden Barythydrat, und wendet man Letzteres in verdünnter Lösung an, so wird die Umwandlung des Cyanürs in die Säure mit günstigerem Resultate erreicht; allein auch hier lässt sich eine Gelbfärbung kaum vermeiden.

Fällt man nun, nachdem sich beim Kochen kein Ammoniak mehr entwickelt, den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, und dampft man die Lösung des organischen Barytsalzes ein, so lässt sich dasselbe durch Zusatz von absolutem Alkohol aus der Flüssigkeit abscheiden. Durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Fällen mit Alkohol gelingt es endlich, ein krystallisirbares, in Wasser leicht lösliches, farbloses Barytsalz zu erhalten.

Bei der Analyse gab dasselbe keine übereinstimmenden Zahlen. Da ich gefunden hatte, dass das Silbersalz in Wasser schwer löslich ist, so fällte ich den Rest des noch vorhandenen Barytsalzes, in verdünnter Lösung, mit salpetersaurem Silberoxyd.

Der sich sofort ausscheidende, weisse, fein krystallinische Niederschlag, gab nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen:

0,245 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,126 Grm. metallisches Silber = 51,43 Proc. Ag.

0,157 Grm. gaben 0,0805 Grm. Silber = 51,27 Proc. Ag.

Die Formel des Silbersalzes $C_3H_5O.(CO)OAg$ verlangt 51,67 Proc. Ag.

Die Elementaranalyse, welche ich mit dem Rest der Verbindung ausführen wollte, ging leider durch Springen der Verbrennungsröhre verloren.

Nachdem die Umwandlung des Cyanürs in die Säure mittelst Alkalien nicht den gewünschten Erfolg hatte, wurde versucht, dieselbe unter höherem Druck durch Einwirkung verdünnter Säuren vor sich gehen zu lassen.

Ich schmolz deshalb reines Cyanür mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in ein Glasrohr ein, und erhitzte längere Zeit auf 130°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck, und aus der kaum gefärbten Flüssigkeit hatten sich farblose, glänzende Nadeln ausgeschieden. Dieselben zeigten, durch Waschen mit Wasser von aller Schwefelsäure befreit, saure Reaction, lösten sich leicht in Natronlauge und Ammon, und gaben, nach der Neutralisation mit Barytwasser, auf Zusatz von Alkohol die concentrisch gruppirten Nadeln des schon oben erhaltenen Barytsalzes. Ebenso erzeugte in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Krystalle, salpetersaures Silber einen weissen Niederschlag. Die Krystalle waren somit die freie Säure.

Nachdem ich den Rest des Cyanürs auf gleiche Weise behandelt hatte, erhielt ich zur Analyse hinreichende Mengen der Säure.

Dieselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, und Kochen mit Thierkohle ganz farblos erhalten.

Die Säure stellt alsdann schief abgestumpfte glänzende Prismen

dar, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. Auch von Alkohol werden sie aufgenommen.

Die Verbindung schmilzt bei 225°, also beträchtlich höher, als das Cyanür. Zur Analyse diente die bei 100° getrocknete Säure.

Es gaben bei der Verbrennung 0,387 Grm. Säure 0,6683 Grm. CO_2 = 47,09 Proc. C, und 0,2035 Grm. H_2O = 5,84 Proc. H; übereinstimmend mit der Formel $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}CCOOH$, welche

	verlangt		gefunden
C_4	48	47,06	47,09
H_6	6	5,88	5,84
O_3	48	47,06	—

Desgleichen wurde noch das aus dem Ammoniaksalz und salpetersauren Silberoxyd dargestellte Silbersalz analysirt.

Es lässt sich ohne Zersetzung auf 50° bis 60° erwärmen, und wird auch am Lichte nur langsam geschwärzt.

0,3935 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3345 Grm. CO_2 = 23,18 Proc. C und 0,0925 Grm. H_2O = 2,61 Proc. H.

0,273 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,1405 Grm. Silber = 51,46 Proc. Ag.

0,511 Grm. gaben 0,262 Grm. Ag = 51,27 Proc.

Die Formel verlangt $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}CCOOAg$

	verlangt		gefunden	
C_4	48	22,97	23,18	
H_5	5	2,49	2,61	
O_3	48	22,97	—	
Ag	108	51,67	51,46	51,27
	209	100,00		

Versetzt man das Ammonsalz der Säure mit essigsaurem Blei, so scheidet sich das Bleisalz nach einiger Zeit in breiten, farblosen und durchsichtigen Blättchen aus. —

Obige Analysen zeigen, dass bei Einwirkung von Cyankalium auf Epichlorhydrin das entsprechende Cyanür entsteht, welches beim Behandeln mit Schwefelsäure das Cyan gegen Carboxyl, (CO)OH, austauscht.

Leider hat mich die geringe Ausbeute an Säure, welche das Verfahren liefert, verhindert, weitere Versuche mit derselben anzustellen.

Ich werde die Untersuchungen fortsetzen, und namentlich das Verhalten der Säure gegen PCl_5 und $NaHSO_3$ näher studiren.

Im Anschluss an diese Versuche will ich noch kurz das Verhalten des Epichlorhydrins gegen Rhodankalium erwähnen.

Wässerige Lösungen von Rhodankalium wirken leicht auf Epichlorhydrin ein. Das Umsetzungsproduct, anfangs ein gelbliches Oel, verharzt nach einiger Zeit und ist deshalb in keinem für die Analyse tauglichen Zustande zu erhalten. Bringt man dagegen Rhodankalium in wässeriger Lösung mit Epichlorhydrin zusammen, und setzt soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass alle Rhodanwasserstoffsäure frei wird, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und alsbald scheidet sich ein Oel aus, welches nach einiger Zeit erstarrt und dann aus Alkohol in warzenförmigen Krystallen erhalten wird, welche einen unerträglichen Geruch besitzen.

Voraussichtlich ist diese Verbindung durch Addition von Rhodanwasserstoffsäure zu Epichlorhydrin entstanden, und demnach Rhodanchlorhydrin $\left.\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2O \\ Cl \end{array}\right\} CCNS$. Weitere Versuche werden darüber Aufschluss geben, ob der genannte Körper wirklich diese Zusammensetzung hat. —

Die Resultate vorliegender Untersuchung nochmals kurz zusammengefasst, sind folgende:

I. Die Dichlorhydrine aus Glycerin und aus Epichlorhydrin sind identisch.

II. Durch Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kalis auf Epichlorhydrin bildet sich nicht die Säure $C_3H_5O.SO_2OH$; an ihrer Stelle tritt stets Disulfoglycerinsäure auf.

III. Aus chlormethyloisäthionsaurem Natron und neutralem schwefligsauren Natron bildet sich ebenfalls Disulfoglycerinsäure.

IV. Cyankalium und Epichlorhydrin geben durch Wechselzersetzung Epicyanhydrin, welches sich durch geeignete Behandlung in die entsprechende Carbonsäure, die Epihydrincarbonsäure umwandeln lässt.

XLV.

Ueber die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 134; 1870.)

Nach vieljährigen oft wiederholten, immer fruchtlosen Bemühungen, die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer zahlreichen Derivate zu ergründen, ist es mir endlich gelungen, dieses Problem zu lösen. Die Zusammensetzungsweise aller dieser Verbindungen ist so überraschend einfach, dass ich selbst mich darüber wundere, das, was jetzt so klar vor mir liegt, nicht schon längst gesehen zu haben. Unser Blick war bisher durch die, wie ich glaube, allgemein getheilt gewesene vorgefasste Meinung getrübt, dass die Harnsäure zur Classe der organischen Ammoniake zähle. In dem Augenblicke, wo ich mich von diesem Vorurtheil befreite, ist mir sofort der natürliche Zusammenhang der Harnsäurederivate unter sich und mit der Harnsäure selbst klar geworden.

Alle diese Verbindungen sind einfache Abkömmlinge weniger Säuren, nämlich der Malonsäure mit ihren Substitutionsproducten, der Oxymalonsäure (Tartronsäure) und Mesoxalsäure, ferner der Oxalsäure und der Essigsäure, zum Theil auch der Bernsteinsäure. Die Mehrzahl derselben steht zu diesen Säuren in der Relation, dass sie die dem Amid entsprechenden einwerthigen Radicale, **Cyamid** und **Uramid**

$$\text{Cyamid:}\quad \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N-H}_{\text{Cyanamid}}$$

$$\text{Uramid:}\quad \left.\begin{matrix}COH_2N\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH_2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N-H}_{\text{Harnstoff}}$$

an Stelle von einem oder zwei Hydroxylatomen der letzteren enthalten.

In diesem Sinne bezeichne ich die Harnsäure als Tartronsäure, welche zwei Atome Hydroxyl durch zwei Atome Cyamid ersetzt enthält. Die Wasserstoffatome dieser beiden Cyamide sind es, welche in den neutralen harnsauren Salzen durch einwerthige Metalle vertreten werden.

Baeyer, dessen umfassende Untersuchungen über die Harnsäure ihn selbst der Erkenntniss von der Zusammensetzungsweise derselben so nahe geführt haben, dass es von seiner Seite bloss eines festen Griffs bedurft hätte, um die durch seine glänzenden Entdeckungen auf diesem Felde in seinen Händen gereifte Frucht zu pflücken, hat einmal an einer Stelle ausgesprochen, die Harnsäure sei Tartroncyanamid, jedoch ohne diesen Gedanken festzuhalten oder ihn in der richtigen Bahn weiter zu verfolgen.

Indem ich die rationelle Zusammensetzung der Malonsäure, Oxymalonsäure, Mesoxalsäure und Oxalsäure durch folgende Formeln ausdrücke:

$$\underbrace{(CH_2)\begin{Bmatrix}CO,OH\\CO,OH\end{Bmatrix}}_{\text{Malonsäure}} \quad \underbrace{C\begin{Bmatrix}H\\HO\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}CO,OH\\CO,OH\end{Bmatrix}}_{\text{Oxymalonsäure}} \quad \underbrace{CO\begin{Bmatrix}CO,OH\\CO,OH\end{Bmatrix}}_{\text{Mesoxalsäure}} \quad \underbrace{\begin{Bmatrix}CO,OH\\CO,OH\end{Bmatrix}}_{\text{Oxalsäure}}$$

betrachte ich die Harnsäure als Oxymaloncyamid nach folgender Formel zusammengesetzt:

$$\text{Harnsäure} = C\begin{Bmatrix}H\\HO\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}CO,\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\Big\}N\\CO,\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\Big\}N\end{Bmatrix}$$

Wenn durch Oxydation mit Salpetersäure die Gruppe $C\begin{Bmatrix}H\\HO\end{Bmatrix}$ der Harnsäure zu CO oxydirt, und wenn gleichzeitig ein Atom Cyamid unter Aufnahme der Elemente von Wasser und unter Umwandlung in Harnstoff durch Hydroxyl ersetzt wird, so entsteht Mesoxalcyaminsäure, d. i. Alloxan:

$$\underbrace{C\begin{Bmatrix}H\\HO\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}CO,\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\Big\}N\\CO,\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\Big\}N\end{Bmatrix}}_{\text{Harnsäure}} + O + H_2O + \underbrace{CO\begin{Bmatrix}CO,\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\Big\}N\\CO,OH\end{Bmatrix}}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{\begin{matrix}COH_2N\\H_2\end{matrix}\Big\}N}_{\text{Harnstoff}}$$

Indem durch weitere Oxydation das Radical CO des Alloxans sich als Kohlensäure abspaltet, entsteht die Oxalcyaminsäure (Parabansäure):

$$\underbrace{CO\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Alloxan}} + O = \underbrace{\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Parabansäure}} + CO_2$$

Dadurch, dass das Cyamid der Parabansäure unter Assimilation der Elemente von 1 Molekül Wasser in Uramid übergeht, wird aus der Parabansäure die Oxalursäure (Oxaluraminsäure):

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Parabansäure}} + H_2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} COH_2N \\ H \end{matrix}\Big\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Oxalursäure}}$$

In ähnlicher Weise verläuft die Umwandlung des Alloxans in Alloxansäure (Mesoxaluraminsäure):

$$\underbrace{(CO)\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Alloxan ff.}} + H_2O = \underbrace{(CO)\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} COH_2N \\ H \end{matrix}\Big\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Alloxansäure ff.}}$$

Im obigen Sinne ist die Barbitursäure aufzufassen als

$$\text{Malon-cyaminsäure: } (CH_2)\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N, \\ CO, OH \end{matrix}\right.$$

die Dialursäure als

$$\text{Oxymalon-cyaminsäure: } C\left\{\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N, \\ CO, OH \end{matrix}\right.$$

das Uramil als

$$\text{Amidomalon-cyaminsäure: } C\left\{\begin{matrix} H \\ H_2N \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N, \\ CO, OH \end{matrix}\right.$$

die Violursäure als

$$\text{Nitrosomalon-cyaminsäure: } C\left\{\begin{matrix} H \\ NO \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N, \\ CO, OH \end{matrix}\right.$$

die Thionursäure als Malon-cyaminsäure, in dessen Methylen 1 At. Wasserstoff durch Amid ersetzt ist, welches letztere wiederum 1 At. Wasserstoff durch ($HOSO_2$) substituirt enthält =

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ \left.\begin{matrix} SO_2OH \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right.\left\}\begin{matrix} CO, \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\Big\} N. \\ CO, OH \end{matrix}\right.$$

Zu den Derivaten der Essigsäure, oder wenn man will der Oxalsäure gehören

das **Hydantoin**, d. i.

Cyamido-Essigsäure: $\left\{\begin{matrix} CH_2, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N, \\ CO, OH \end{matrix}\right.$

die **Allantursäure**, d. i.

Oxy-cyamido-Essigsäure: $\left\{\begin{matrix} CH, HO, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N, \\ CO, OH \end{matrix}\right.$

die **Hydantoinsäure**, d. i.

Uramido-Essigsäure: $\left\{\begin{matrix} CH_2, \left.\begin{matrix} COH_2N \\ H \end{matrix}\right\} N, \\ CO, OH \end{matrix}\right.$

das **Allantoin**, d. i.

Uramido-oxyacetyl-cyamid: $\left\{\begin{matrix} CH, HO, \left.\begin{matrix} COH_2N \\ H \end{matrix}\right\} N. \\ CO, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right.$

Einige Schwierigkeit hat mir kurze Zeit die Frage gemacht, wie man sich das aus Alloxan und Dialursäure unter Ausgabe von 1 Mol. Wasser entstehende Alloxantin, ferner die eben so aus Dialursäure und Barbitursäure resultirende Hydurilsäure u. a. m. constituirt zu denken habe. Aber auch diese Umwandlungen sind leicht zu interpretiren. Als Beispiel diene das Alloxantin. Dasselbe ist eine Dicarbonsäure, welche gleich der Bernsteinsäure ein (substituirtes) Aethylen enthält, nämlich ein Aethylen, worin von den vier Wasserstoffatomen zwei durch O und die beiden anderen durch das Carbonylcyamid $\left(CO, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N\right)'$ ersetzt sind. Diese Zusammensetzungsweise und die Entstehung des Alloxantins möge nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix} \underbrace{CO\left\{\begin{matrix} CO, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Alloxan}} \\ \underbrace{C\left\{\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} CO, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N \\ CO, OH \end{matrix}\right.}_{\text{Dialursäure}} \end{matrix}\right\} - H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} O'' \\ (CO, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N) \\ (CO, \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N) \end{matrix}\right\} C_2 \left\{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right.}_{\text{Alloxantin}}$$

Pseudoharnsäure hat **Baeyer**[1]) eine von ihm und **Schlieper** entdeckte Säure benannt, welche diesen Namen eigentlich nicht verdient, da sie weder in ihren chemischen Eigenschaften, noch hinsichtlich ihrer procentischen und empirischen Zusammensetzung der Harnsäure gleichkommt.

Neben der normalen, als Oxymaloncyamid betrachteten Harnsäure ist übrigens noch eine isomere Verbindung denkbar, die Cyamido-maloncyaminsäure (Cyamido-Barbitursäure), deren Beziehungen besser durch Formeln, als durch jene langen Namen sich veranschaulichen lassen:

$$\text{Harnsäure:}\quad C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{array}{l}CO,\ \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N\\CO,\ \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N\end{array}\right.,$$

$$\begin{matrix}\text{Isoharnsäure:}\\\text{(Cyamido-Barbitursäure)}\end{matrix}\quad C\left\{\begin{array}{l}H\\\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}CO,\ \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N.\\CO,\ OH\end{array}\right.$$

Wenn in dieser Cyamido-Barbitursäure das Cyamid durch Aufnahme der Elemente von 1 Molekül Wasser in Uramid übergeht, so resultirt die Uramido-Barbitursäure, welche ich mit **Baeyer's** Pseudoharnsäure für identisch halte:

$$\text{Barbitursäure}\ \ldots\ldots\quad (CH_2)\left\{\begin{array}{l}CO,\ \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N,\\CO,\ OH\end{array}\right.$$

$$\begin{matrix}\text{Cyamido-Barbitursäure}\ \ldots\\\text{(Isoharnsäure)}\end{matrix}\quad C\left\{\begin{array}{l}H\\\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}CO,\ \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N,\\CO,\ OH\end{array}\right.$$

$$\begin{matrix}\text{Uramido-Barbitursäure}\\\text{(Pseudoharnsäure)}\end{matrix}\quad C\left\{\begin{array}{l}H\\\left.\begin{matrix}COH_2N\\H\end{matrix}\right\}N\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}CO,\ \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}N.\\CO,\ OH\end{array}\right.$$

Baeyer hat das Kalisalz der (einbasischen) Pseudoharnsäure durch Behandlung von Uramil mit cyansaurem Kali erhalten. — Betrachtet man das Uramil als Amidobarbitursäure (Amidomaloncyaminsäure) (s. S. 286) und erinnert man sich, dass Ammoniak plus Cyansäure Harnstoff geben, so ist die Entstehung jener Pseudoharnsäure unter obigen Verhältnissen leicht zu erklären:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., Bd. **127**, S. 3.

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\H_2N\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}CO,\ \begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\\CO,OH\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidobarbitursäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyans. Kali}} = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\\left.\begin{matrix}COH_2N\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO,\ \begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\end{matrix}\right\}N\\CO,OK\end{matrix}\right.}_{\text{Uramidobarbitursaures (Pseudoharnsaures) Kali}}$$

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich eben darüber aus bin, die Harnsäure, Parabansäure und andere Derivate der ersteren durch Synthese zu gewinnen. Ich habe die Hoffnung, dass Oxaminsäure und Chlorcyan Parabansäure, und dass Oxymalonamid, welches ich aus dem Oxymalonsäureäther mit Ammoniak zu erhalten denke, mit Chlorcyan Harnsäure liefern werden:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CO,OH\end{matrix}\right.}_{\text{Oxaminsäure}} + CNCl = HCl + \underbrace{\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO,\ \begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\end{matrix}\right\}N\\CO,OH\end{matrix}\right.}_{\text{Parabansäure}}$$

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CO,H_2N\end{matrix}\right.}_{\text{Oxymalonsäureamid}} + 2\,CNCl = 2\,HCl + \underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO,\ \begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CO,\ \begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.}_{\text{Harnsäure.}}$$

Noch leichter und einfacher gelingt vielleicht die Synthese der Harnsäure durch Behandlung von Oxymalonsäureäther mit Cyanamid im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}CO,OC_2H_5\\CO,OC_2H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Oxymalonsäureäther}} + \underbrace{2\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyanamid}} = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO,\ \begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}OO,\ \begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.}_{\text{Harnsäure}}$$

$$+ \underbrace{2\,(HOC_2H_5)}_{\text{Alkohol}}$$

Ich gebe mich der Hoffnung hin, und bin eben mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt, dass alle Derivate der Harnsäure und die Harnsäure selbst von der Malonsäure aus, sich werden aufbauen lassen.

Da ich hier von Versuchen rede, mit deren Ausführung ich eben beschäftigt bin, so möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich eine neue Synthese des Guanidins zu effectuiren erwarte, nämlich aus Harnstoff durch Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} COH_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{CaCl, H_3N} = \underbrace{\left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \\ H \end{matrix}\right\}N}_{\text{Guanidin}} + CaCl.H_2O$$

Ich betrachte nämlich das Guanidin als ein Monoamin und zwar als Ammoniak, worin 1 At. Wasserstoff durch Cyan und ein zweites durch Ammonium vertreten ist.

XLVI.

Neue Abkömmlinge des Acetons.

Von Dr. L. Glutz.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 141; 1870.)

Das bis jetzt sehr wenig untersuchte Monochloraceton (C_3H_5ClO) tauscht sein Chlor mit grosser Leichtigkeit gegen andere Elemente und Atomgruppen aus.

Cyankalium in wässeriger oder alkoholischer Lösung wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung darauf ein. Die resultirende Cyanverbindung, das Monocyanaceton, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CN \end{matrix}\right\}CO$, scheidet sich dabei als ölige, braun gefärbte Flüssigkeit aus und erstarrt nach ein oder zwei Tagen zu einer krystallisirten compacten Masse.

Das Cyanaceton ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt es in zu Gruppen vereinigten, weissen Nadeln, welche unter dem Mikroskop als kurze schief abgestumpfte Prismen erscheinen von 166^0 Schmelzpunkt.

Die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden führen die Cyangruppe nicht, wie man erwarten sollte, in Carboxyl über, und erzeugen damit nicht die schon bekannte Acetylessigsäure (CH_3COCH_2COOH). Das Cyan wird dadurch vielmehr als Blausäure wieder abgespalten. Säuren lösen das Cyanür sehr leicht. Stark concentrirte Jodwasserstoffsäure vereinigt sich damit zu einem krystallisirten Körper. — Eine Auflösung der Cyanverbindung in

verdünnter Schwefelsäure trübt sich beim Erwärmen auf 40 bis 50° und setzt eine ölige Flüssigkeit ab, welche bald erstarrt. Diese Verbindung unterscheidet sich von dem Cyanaceton durch ihren bedeutend niedrigern Schmelzpunkt. Sie schmilzt weit unter 100°.

Das Monochloraceton wird durch die neutralen Alkalisalze der schwefligen Säure unter Bildung von Chlorkalium resp. Chlornatrium zersetzt. Die Untersuchung der dabei entstehenden Sulfosäure ist noch nicht zum Abschluss gediehen. Voraussichtlich hat eine Vertretung des Chlors durch den Schwefelsäurerest stattgefunden und ist Acetonsulfosäure ($CH_3COCH_2SO_2OH$) entstanden.

Eine merkwürdige Veränderung erleidet das Monochloraceton durch Oxydation mit concentrirter, am besten rother rauchender Salpetersäure. Es entsteht ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher, gut krystallisirbarer Körper, welcher neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor auch Stickstoff, und zwar, nach den bis jetzt erhaltenen analytischen Resultaten im Verhältniss der empirischen Formel $C_3H_4ClNO_2$ enthält.

Die wässerige Lösung davon stösst beim Erwärmen penetrante, den Gaumen ähnlich wie Blausäure reizende Dämpfe aus und scheidet beim Abdunsten über Schwefelsäure im Vacuum den Körper in weissen, oft gelblichen, durch einander geschobenen Krystallen ab. — Beim gelinden Erwärmen auf dem Platinblech schmilzt die Substanz und verflüchtigt sich ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen, bei stärkerem Erhitzen verbrennt sie mit leuchtender, schwach grün gesäumter Flamme, ohne zu verpuffen. Durch Behandlung mit reducirenden Mitteln wird sich bestimmen lassen, in welcher Form der Stickstoff in der Verbindung enthalten ist. Es entsteht die Frage, ob die höher chlorirten Acetone, insbesondere Dichloraceton durch Salpetersäure ähnliche Umwandlung erfahren werden.

Eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung wirkt nach längerem Stehen auf Monochloraceton unter Salmiakausscheidung ein. Aus der davon abfiltrirten alkoholischen Lösung scheidet Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, welche ich noch nicht genauer untersucht habe, und die in ganz auffallendem Maasse den widrigen Geruch des Naphtylamins besitzt.

Ich werde später die Umwandlungsproducte des Monochloracetons und einige der höher chlorirten Acetone ausführlicher beschreiben.

XLVII.

Ueber Phenyläther.

Von W. Hoffmeister.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 143; 1870.)

Mischt man schwefelsaures Diazobenzol mit überschüssigem Phenol, so entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickgas, und es resultirt eine dick-ölige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Wird dieselbe mit überschüssiger Natronlauge behandelt, und darauf mit eingeleitetem Wasserdampf in einer Retorte erhitzt, so geht ein hellgelbes, in Wasser untersinkendes Oel über, welches für sich wiederholt rectificirt, bei 250° bis 255° siedet, und dessen Zusammensetzung mit der des Phenyläthers übereinstimmt. Dasselbe erstarrt nach einiger Zeit fast vollständig. Die erhaltenen, langen farblosen Nadeln, rasch zwischen Fliesspapier getrocknet, schmelzen bei 28°.

XLVIII.

Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben.

Von Dr. C. Clemm.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 145; 1870.)

Die Haloidsubstitutionsproducte des Benzols, des Einfachsten der sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffe, zeichnen sich vor den entsprechenden Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe bekanntlich durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit aus.

Während z. B. zwischen Aethylchlorid oder Aethyljodid einerseits und Rhodankalium und Aethyloxydkali anderseits mit Leichtigkeit doppelte Zersetzung im Sinne der Gleichungen:

$$C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix}K \\ CN\end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ CN\end{matrix}\right\} S + KCl$$

und

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}K \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O + KJ$$

stattfindet und so Schwefelcyanäthyl und der gewöhnliche Aethyläther entstehen, ist es den Bemühungen der Chemiker bis jetzt noch nicht gelungen, mit Phenylchlorid (Chlorbenzol) oder Phenyljodid (Jodbenzol) analoge Reactionen zu erzielen.

Die directen Abkömmlinge des Benzols selbst zeigen ohne Ausnahme die erwähnte besondere Beständigkeit.

Dagegen müssen bei den Haloidderivaten und auch bei den sonstigen Verbindungen der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, welche bekanntlich als Benzol aufzufassen sind, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind, zwei verschiedene Classen unterschieden werden, je nachdem die substituirenden Atome oder Atomgruppen ein oder mehrere Wasserstoffatome des allen diesen Körpern gemeinschaftlichen Stammes, des Benzols, oder eine entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen des oder der mit dem genannten Stamme verbundenen Alkoholradicale vertreten. Bei den Derivaten der ersteren Classe finden wir die erwähnte abnorme Beständigkeit der Haloidsubstitutionsproducte des Benzols selbst vollständig wieder und es lassen sich dieselben darnach als eigentliche aromatische Verbindungen von den entsprechenden Gliedern der zweiten Classe unterscheiden, welche sich in ihrem Verhalten durchaus den correspondirenden Verbindungen der fetten Reihe anschliessen und die auch am Einfachsten als Phenylsubstitutionsproducte der letzteren betrachtet werden.

Als Prototypen beider Classen seien hier beispielsweise aufgeführt

$$\underbrace{C_6H_4Cl.CH_3}_{\text{Monochlortoluol}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_6H_5.CH_2Cl}_{\text{Benzylchlorid}}$$

(Phenylirtes Methylchlorid)

sowie

$$\underbrace{C_6H_4(OH).CH_3}_{\text{Kresol}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_6H_5.CH_2(OH)}_{\text{Benzylalkohol}}$$

(Phenylirter Methylalkohol)

Die genannte Eigenthümlichkeit der eigentlichen aromatischen Verbindungen hat ohne Zweifel mit zu den Schwierigkeiten beigetragen, welche sich der Darstellung und Untersuchung ganzer Classen von Derivaten derselben, deren Existenzfähigkeit die bekannten Analoga der fetten Reihe wohl genügend erweisen möchten, bis jetzt entgegenstellten. So sind beispielsweise mit Sicherheit noch keine wahren aromatischen Aether bekannt, welche zum Phenol und seinen Homologen in demselben Verhältnisse stehen wie der gewöhnliche Aether zum Aethylalkohol.

So kennt man ferner noch keine eigentliche aromatische Sulfocyanverbindungen, denn, wie A. W. Hofmann gezeigt hat, gehören diejenigen bekannten Körper, welche man ihrer empirischen Zusammensetzung nach dafür ansehen könnte, der grossen Classe der mit den Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern isomeren Senföle an.

Dass sowohl der Phenyläther $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$, wie das eigentliche Rhodanphenyl $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\right\}S$ nicht aus den entsprechenden Haloidverbindungen erhalten werden können, wurde bereits erwähnt. Dagegen durfte man hoffen, zu diesen Körpern in ähnlicher Weise von der Phenylschwefelsäure zu gelangen, wie Kekulé, Wurtz und Dusart Hydroxylderivate und Merz Cyanverbindungen aus aromatischen Sulfosäuren darstellten. Mehrfache im hiesigen Laboratorium theils von mir selbst, theils von Anderen angestellte Versuche jedoch, die durch die Gleichungen:

$$C_6H_5SO_2OK + \left.\begin{matrix}K\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + SO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$$

und

$$C_6H_5SO_2OK + \left.\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\right\}S + SO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$$

symbolisch ausgedrückten Reactionen zu realisiren, führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

Die von Cloëz (Ann. Chem. Pharm. **102**, 355) untersuchte Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumäthylalkoholat, welche bekanntlich im Sinne der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

verläuft, und den von dem Entdecker Cyanätholin genannten wahren Aethyläther der Cyansäure liefert, machte es mir wahrscheinlich, dass sich auf analoge Weise auch der eben erwähnte wahre Phenyläther der Sulfocyansäure müsse erhalten lassen. Um diese Vermuthung experimentell zu prüfen, leitete ich in eine Auflösung

von Phenylsulfhydrat in schwach weingeistiger Natronlauge gasförmiges Chlorcyan, welches ich nach der Methode von Wöhler durch Erhitzen einer mit Chlorgas gesättigten Quecksilbercyanidlösung darstellte, in der Hoffnung, gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} Na \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} CN \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

das Rhodanphenyl entstehen zu sehen.

In der That begann beim Eintreten des Gases alsbald die Ausscheidung weisser Krystallblättchen aus der vorher klaren Flüssigkeit. Ich filtrirte ab, nachdem die letztere vollständig mit Cyanchlorid gesättigt war, und krystallisirte dann den erhaltenen Körper einmal aus Aether um. Der bei 60° liegende Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften des Letzteren belehrten mich aber bald, dass ich nicht das erwartete Sulfocyanphenyl, sondern das von Vogt entdeckte Phenylbisulfid in Händen hatte, und dass der Process somit nicht in der Weise, wie ich gehofft hatte, sondern ganz glatt im Sinne der Gleichung

$$2\left\{\left.\begin{matrix} Na \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} Cl \\ CN \end{matrix}\right\}\right. = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Na \\ CN \end{matrix}\right\}$$

verlaufen war. Ich hatte diesen Versuch bereits angestellt, als mir die Mittheilung von Henry (Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 636) zu Gesichte kam, welcher mit ganz analogem Resultate Jodcyan auf Quecksilbermercaptid einwirken liess.

Dass der mehrfach erwähnte ungewöhnlich grosse Widerstand, den diejenigen Atome oder Atomgruppen, welche Benzolwasserstoffatome vertreten, dem eliminirenden Einflusse der meisten Reagentien entgegensetzen, unter Umständen geringer werden kann, darauf weisen folgende Thatsachen deutlich hin.

Während es noch nicht gelang, das Haloidatom des Monochlorbenzols oder des Monojodbenzols durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, haben Kolbe und Lautemann (Ann. Chem. Pharm. **115**, 186) und fast gleichzeitig auch Kekulé (Ann. Chem. Pharm. **117**, 159) aus Chlorsalylsäure durch schmelzendes Kalihydrat Salicylsäure, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten, hat ferner Lautemann (Ann. Chem. Pharm. **120**, 299) gezeigt, dass die Monojodsalicylsäure mit schmelzendem Kali Oxysalicylsäure und die Dijodsalicylsäure auf gleiche Weise Gallussäure (Trioxybenzoesäure) liefert, und hat endlich Körner gefunden (Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie **3**, 34), dass auch die drei von ihm dargestellten isomeren Modificationen des Monojodphenols durch Schmelzen mit Kalihydrat leicht in die entsprechenden drei Oxyderivate, in Hydrochinon, Resorcin und Brenzkatechin, übergeführt werden kön-

nen. Während weiter das schmelzende Kali auf Chlorbenzol nicht einwirkt, haben Oppenheim und Vogt (Ber. Berl. chem. Ges. 1, 162) aus der Chlorphenylschwefelsäure durch dieses Reagens Resorcin erhalten und hat Irelan gezeigt (Zeitschr. Chem. [2], 5, 164 u. 612), dass Bromphenylschwefelsäure und Chlortoluolschwefelsäure bei Destillation mit Cyankalium Phenylencyanid und Cyantoluylen liefern.

Das vierfach gechlorte Chinon, wie bekannt ein Benzol, dessen sämmtliche Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen substituirt sind, tauscht zwei seiner vier Chloratome mit Leichtigkeit gegen Hydroxyl oder Amid aus und geht so in Chloranilsäure oder deren Amid über. Auch durch geeignete Behandlung mit sauren schwefligsauren Alkalien werden bei Bildung der Bichlorhydrochinondisulfosäure unter gleichzeitiger Wasserstoffaddition zwei und bei Bildung der Thiochronsäure unter gleichzeitiger Addition eines Moleküls sauren schwefligsauren Kalis alle vier Chloratome des Chloranils durch den einwerthigen Schwefelsäurerest SO_3H ersetzt.

Auch die Beobachtung von Cahours, dass Dinitranisol beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung und Trinitranisol schon durch mässig concentrirte siedende wässerige Kalilauge in Dinitrophenylsäure und Trinitrophenol übergeführt werden können, während die Aether des Phenols, die Anisole, durch diese Reagentien im Allgemeinen nicht verändert werden, sei hier angeführt.

Endlich giebt Pisani (Ann. Chem. Pharm. 92, 326) an, dass er aus Pikrinsäure bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ erhalten habe, welchen er Pikrylchlorür oder Trinitrophenylchlorür nennt, und dass diese Verbindung sich schon mit Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zersetze.

Wenn sich auch aus den eben mitgetheilten Thatsachen ganz bestimmte Regeln über die Bedingungen, unter welchen wahre aromatische Substitutionsproducte des doppelten Austausches fähig werden, noch nicht ableiten lassen, so scheinen mir dieselben doch entschieden darauf hinzuweisen, dass die einzelnen Glieder der genannten Körperclasse sich in ihrem Verhalten den analogen Verbindungen der fetten Reihe um so mehr nähern, je mehr elektronegative Atome oder Atomgruppen in denselben angehäuft sind und je stärker die negative Polarität der Letzteren ausgesprochen ist.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend hielt ich es für wahrscheinlich, dass auch die Festigkeit, mit welcher das Chloratom im Monochlorbenzol gebunden ist, nicht erst mit dem Eintreten von drei Nitrogruppen in die genannte Verbindung plötzlich in so auf-

fallender Weise abnehmen werde, wie dies Pisani angiebt, sondern dass bereits ein oder zwei Nitrogruppen in dieser Beziehung einen merklichen, wenn auch geringeren Einfluss ausüben möchten.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung durch den Versuch zu prüfen und in der Hoffnung, durch das Pisani'sche Pikrylchlorür, wenn auch nicht zu dem Phenyläther und dem wahren Rhodanphenyl selbst, so doch zu einfachen Substitutionsproducten derselben zu gelangen, unternahm ich nachfolgende Untersuchung.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure (Darstellung des Trinitrochlorbenzols).

Pisani (a. a. O.) giebt über die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Trinitrophenol an, dass beim gelinden Erwärmen gleicher Aequivalente beider Körper heftige Reaction eintrete. Sobald die Entwickelung von Salzsäure beendigt und etwas Phosphorchlorid übergegangen sei, müsse man die Retorte vom Feuer nehmen, weil bei weiterem Erwärmen sich das Pikrylchlorür unter Bildung einer harzartigen Substanz zersetzen würde; es liesse sich somit das dem Pikrylchlorür noch beigemischte Phosphoroxychlorid von dem Ersteren durch Destillation nicht trennen. Das Trinitrophenylchlorür sei fest, gelb, von angenehmem Geruch, löslich in Alkohol und in Aether. Durch Wasser werde es unter Bildung von Salzsäure und Pikrinsäure zersetzt. Etwas Weiteres über diesen Körper, namentlich auf welche Weise er ihn vom Phosphoroxychlorid getrennt und in reinem Zustande erhalten und ob er ihn analysirt hat, giebt Pisani nicht an.

Bei dem ersten Versuche, welchen ich zur Darstellung des Trinitrochlorbenzols anstellte, verfuhr ich zunächst genau nach Pisani, und nahm die mit Liebig'schem Kühlrohre verbundene Retorte vom Feuer, nachdem die erste heftige Reaction vorüber war, während welcher ein nicht unbeträchtlicher Theil rothgefärbten Phosphoroxychlorids überdestillirte. Die nach dem Erkalten resultirende gelbe Masse befreite ich zunächst durch Abwaschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff, in welchem sie sich nur sehr wenig löste, von den ihr noch anhängenden Chlorverbindungen des Phosphors und geringen Mengen bräunlicher Zersetzungsproducte, und krystallisirte sie dann, ohne eine Spur Wasser damit in Berührung gebracht zu haben, aus Chloroform um.

Ich entdeckte dabei bald, dass ich es nicht mit einer homogenen Substanz, sondern mit einem Gemenge von sehr viel unzersetzter Pikrinsäure und einer chlorhaltigen Verbindung zu thun habe,

welche letztere sich selbst mit kochendem Wasser nicht zu zersetzen schien, vielmehr dadurch von noch anhängender Pikrinsäure befreit werden konnte.

Dieses Resultat, sowie die von A. Oppenheim (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 54) über die grosse Stabilität der Nitrogruppe in ihrem Verhalten zu Phosphorchloriden kürzlich gemachten Beobachtungen, nach welchen z. B. Nitrobenzol mit fünffach Chlorphosphor auf 180° erhitzt werden kann, ohne dass es angegriffen wird, liessen mich vermuthen, dass sich durch längeres Erhitzen von Pikrinsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid eine vollständigere Umsetzung zwischen beiden Körpern erzielen lassen werde. Nach mehreren in dieser Hinsicht angestellten Versuchen erachte ich folgendes Verfahren für das zweckmässigste zur Darstellung des Chlortrinitrobenzols.

In einer sehr geräumigen tubulirten Retorte, welche durch einen Vorstoss mit sehr weiter Oeffnung mit einem aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler verbunden ist, werden 100 Grm. trockene Pikrinsäure mit dem doppelten Gewichte, also einem sehr grossen Ueberschusse, von fünffach Chlorphosphor innig gemischt, was mit aller Musse geschehen kann, da beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht auf einander einwirken. Man erwärmt dann ganz gelinde, bis das Gemisch anfängt, sich mit röthlicher Farbe zu verflüssigen, und unterbricht darauf die Wärmezufuhr; denn, nachdem die Reaction einmal begonnen hat, erreicht sie in wenig Augenblicken eine so explosionsartige Heftigkeit, dass, wenn man nicht sehr weite Abzugsröhren für die entweichende Salzsäure anwendet, der Glasstöpsel aus dem Tubulus der Retorte geschleudert wird. Aus diesem Grunde ist es auch nicht räthlich, mehr als das angegebene Quantum von Trinitrophenol auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, erhält man die entstandene braunrothe Flüssigkeit noch einige Zeit in gelindem Sieden, kehrt darauf den Kühler um, destillirt den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids ab und befreit dann die erhaltene Masse durch Behandlung mit Wasser in einer geräumigen Porzellanschale von dem Reste des Phosphoroxychlorids und fünffach Chlorphosphors. Hierauf wartet man ab, bis das Reactionsproduct zu einer harten festen Masse erstarrt ist, was meistentheils sehr rasch, manchmal aber auch erst nach längerem Stehen geschieht, und entzieht der Letzteren sodann, nachdem man sie gepulvert hat, durch Abwaschen mit Aether, wobei die Bunsen'sche Luftpumpe sehr gute Dienste leistet, den grössten Theil der anhängenden braunen Zersetzungsproducte.

Durch Auflösen der resultirenden bräunlichgelben Masse in Alkohol, Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und darauf folgende Krystallisation erhält man das Trinitrochlorbenzol in gelb gefärbten, anfangs glasglänzenden, grossen und flachen Nadeln, welche lancettförmig zugespitzt sind, beim Liegen an der Luft matt werden und Fettglanz annehmen. Dieselben lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle noch weiter entfärben und werden namentlich durch Krystallisation aus Ligroin, worin sie aber selbst beim Sieden nur wenig löslich sind, leicht fast vollständig farblos erhalten.

Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Pikrylchlorürs kann man nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols noch eine und manchmal auch noch zwei Krystallisationen von ziemlich reiner Substanz erhalten. Bei noch weiterem Concentriren der Laugen krystallisirt daraus dann aber stets fast nur noch Pikrinsäure in breiten Blättchen, welche man zweckmässig zu neuen Darstellungen von Chlortrinitrobenzol verwendet.

Bei der Analyse einer nur aus Alkohol krystallisirten, noch schwach gelblich gefärbten Portion der Substanz, welche unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet worden war, erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,3121 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,3346 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0913 Grm. Kohlenstoff, und 0,0337 Grm. Wasser, entsprechend 0,00374 Grm. Wasserstoff.

II. 0,4297 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,4602 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1255 Grm. Kohlenstoff, und 0,0429 Grm. Wasser, entsprechend 0,0047 Grm. Wasserstoff.

III. 0,2612 Grm. gaben nach der Dumas'schen Methode 40½ Cc. Stickstoff bei 18° und 758 mm. Barometerstand, entsprechend 0,0466 Grm. Stickstoff.

IV. 0,4603 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,2398 Grm. Chlorsilber und 0,0215 Grm. Silber, entsprechend 0,06639 Grm. Chlor.

V. 0,9721 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,5438 Grm. Chlorsilber und 0,0151 Grm. Silber, entsprechend 0,1395 Grm. Chlor.

Nach der Formel $C_6H_2(NO_2)_3Cl$

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	29,09	29,24	29,21	—	—	—
H_2	2	0,81	1,20	1,11	—	—	—
N_3	42	16,97	—	—	17,85	—	—
O_6	96	38,79	—	—	—	—	—
Cl	35,5	14,33	—	—	—	14,42	14,35
	247,5	99,99					

Die Reaction zwischen Pikrinsäure und Phosphorchlorid verläuft demnach so, dass die Hydroxylgruppe der Pikrinsäure durch 1 Atom Chlor ersetzt wird, während sich der Wasserstoff des Hydroxyls mit einem zweiten Atome Chlor zu Salzsäure und sein Sauerstoff mit dem noch restirenden PCl_3 zu Phosphoroxychlorid verbindet, wie die Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + PCl_5 = C_6H_2(NO_2)_3Cl + POCl_3 + HCl$$

symbolisch ausdrückt.

Doch ist diese Umsetzung trotz des angewandten Ueberschusses von fünffach Chlorphosphor stets ziemlich unvollständig. Das geht klar hervor aus der geringen Ausbeute an reinem Trinitrochlorbenzol — ich erhielt davon durchschnittlich 30 bis 40 Proc. des Gewichts der angewandten Pikrinsäure — sowie aus den nicht unbeträchtlichen Mengen von Trinitrophenol, welche sich, wie erwähnt, in den Mutterlaugen des Pikrylchlorürs stets noch vorfinden.

Das Chlortrinitrobenzol wird sehr leicht von heissem Chloroform und heissem Benzol aufgenommen; bei Anwendung des ersteren Lösungsmittels und langsamer Abkühlung entstehen leicht übersättigte Lösungen, welche beim Umrühren dann plötzlich krystallisiren. Leicht löslich ist es auch in kochendem Alkohol, worin es vor der Lösung erst schmilzt, etwas weniger leicht in heissem Aether und heissem Schwefelkohlenstoff und nur ziemlich schwierig in heissem Ligroin. Es krystallisirt aus allen diesen Medien in denselben fast farblosen glasglänzenden Nadeln, welche an der Luft matt und fettglänzend werden, wie aus Alkohol. Dieselben färben sich auch an der Luft und am Lichte kaum gelblich und sind vollständig geruchlos. Der Schmelzpunkt des Trinitrochlorbenzols liegt bei 83°; die geschmolzene Substanz bleibt bei ruhigem Erkalten oft sehr lange flüssig, Berührung mit einem festen Körper genügt jedoch, um sie sofort zum Erstarren zu bringen. Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt sie lebhaft, aber ohne Detonation mit grün gesäumter stark russender Flamme.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Pikrylchlorür, eine ganz geringe Menge desselben löst sich mit schwach gelblicher Farbe auf und scheidet sich beim raschen Erkalten der Lösung zunächst in Oeltröpfchen, welche die Flüssigkeit milchig getrübt erscheinen lassen und nach und nach krystallinisch erstarren, beim langsamen Erkalten gleich krystallinisch und unverändert wieder aus. Selbst bei längerem Kochen der Verbindung mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im offenen Gefäss bildet sich keine Spur Salzsäure und Pikrinsäure. Die in die

meisten Lehrbücher übergegangene Behauptung Pisani's, dass das Pikrylchlorür sich mit Wasser zersetze, ist also unrichtig. Der genannte Chemiker hat ohne Zweifel reines Trinitrochlorbenzol gar nicht nicht in Händen gehabt, sondern nur das Gemisch davon mit sehr viel unzersetztem Trinitrophenol, welches Gemisch man, wie oben gezeigt, nach seinen Angaben erhält, und welches beim Kochen mit Wasser natürlich Pikrinsäure an dasselbe abgeben muss.

Kocht man aber Chlortrinitrobenzol längere Zeit hindurch mit einer Lösung von überschüssigem kohlensaurem Natron, so löst es sich, wiewohl nur langsam, mit gelber Farbe darin auf und beim Erkalten krystallisirt pikrinsaures Natron in den bekannten gelben Nadeln aus.

Beim Erhitzen mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kalihydrat wird das Pikrylchlorür mit intensiv rother Farbe aufgenommen, so dass die Flüssigkeit schon in mässig dicker Schicht undurchsichtig wird. Sie bleibt aber, und zwar auch nach dem Erkalten, klar und es scheidet sich kein pikrinsaures Kali aus, so dass es scheint, als habe eine Umsetzung gar nicht stattgefunden. Dass dem jedoch nicht so ist, wird dadurch bewiesen, dass sich, wie leicht nachzuweisen ist, beträchtliche Mengen von Chlorkalium gebildet haben. Das entstandene pikrinsaure Kali scheint in Form einer in Alkalien leicht löslichen Doppelverbindung mit freiem Kali in der Flüssigkeit vorhanden zu sein, welche bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses beständig, beim Nichtvorhandensein eines solchen dagegen schon durch Wasser leicht zersetzbar ist, wie aus folgender Beobachtung hervorgeht.

Uebergiesst man reines Chlortrinitrobenzol mit concentrirter alkoholischer Natronlauge, so erhitzt sich das Gemisch von selbst sehr stark und erstarrt zu einem insentiv rothen Krystallbrei. Wird derselbe durch Zusatz von Wasser gelöst und der erhaltenen ebenfalls lebhaft roth gefärbten Flüssigkeit eine Lösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, so scheiden sich alsbald funkelnde scharlachrothe Krystalle aus, welche sich im Wasser mit gleicher Farbe lösen. Nach kurzem Erwärmen der wässerigen Lösung verschwindet jedoch das intensive Roth, die Flüssigkeit nimmt die röthlich gelbe Farbe einer Lösung von pikrinsaurem Kali an und beim Erkalten krystallisiren reichliche Mengen dieses Salzes in den gewöhnlichen gelben Nadeln aus. Letzteres findet nicht statt, wenn man die erwähnten rothen Krystalle in heisser Kalilauge gelöst hat; in diesem Falle bleibt auch die Farbe der Flüssigkeit, selbst bei längerem Kochen, unverändert dunkelroth.

Trinitrochlorbenzol und Ammoniak.

Pisani (a. a. O.) fand bereits, dass durch Zusammenreiben des bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Trinitrophenol nach seinen Angaben entstehenden Productes, — welches, wie ich zeigte, ein Gemenge von Chlortrinitrobenzol mit unzersetzter Pikrinsäure war, — mit kohlensaurem Ammoniak in der Kälte und Auskochen der resultirenden Masse mit Wasser ein darin unlöslicher Körper erhalten wird, welcher durch im Sinne der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = N\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_3\\H\\H\end{cases} + NH_4Cl$$

verlaufende Wechselzersetzung entstanden ist und welchen er Pikramid nennt. Derselbe ist, wie die in obiger Gleichung gegebene Formel ausdrückt, als ein Ammoniak aufzufassen, in welchem ein Atom dreifach nitrirtes Phenyl als Substitut für ein Atom Wasserstoff fungirt, also als dreifach nitrirtes Anilin. — Ich stellte den Körper sowohl nach dem Verfahren von Pisani als auch durch Erhitzen von reinem Chlortrinitrobenzol mit einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung dar, fand es aber zweckmässig, das nach beiden Methoden erhaltene Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig, statt, wie Pisani, aus Alkohol zu reinigen, da es selbst in siedendem Alkohol nur schwierig, mit Leichtigkeit dagegen in heissem Essigsäurehydrat löslich ist. Sehr schön erhält man das Pikramid auch unmittelbar, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung von Trinitrochlorbenzol mit Ammoniakgas sättigt und dann erkalten lässt.

Das Trinitranilin krystallisirt beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung in Eisessig, in langen gerieften Nadeln, welche im durchfallenden Lichte orangegelb erscheinen und im reflectirten Lichte einen schön violetten Schein und Perlmutterglanz zeigen. Unter dem Mikroskop erweisen sich diese Nadeln als gebildet aus schiefen Pyramiden, welche parallel der Basis mit einander verwachsen sind. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 179 bis 180° liegend. Dieselben sind nur sehr wenig löslich in Aether, bedeutend mehr in siedendem Alkohol und Chloroform und krystallisiren aus diesen Medien ähnlich wie aus Eisessig. Auch siedendes Wasser nimmt eine äusserst geringe Menge der Verbindung mit gelblicher Farbe auf und setzt dieselbe beim Erkalten in mikroskopisch kleinen Nadeln wieder ab. In concentrirter wässeriger Kalilauge löst sich das Trinitranilin mit tiefrother Farbe auf und die

erhaltene Lösung entwickelt bei anhaltendem Kochen bemerkbare Mengen von Ammoniak; beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich Nichts aus. — Bei vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt sich das Pikramid unzersetzt unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe; beim plötzlichen starken Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt es sich ohne Detonation und brennt mit russender Flamme unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes ab.

Basischen Charakter besitzt das dreifach nitrirte Anilin gar nicht; seine Löslichkeit in Alkalien deutet vielmehr auf schwach saure Eigenschaften hin, was bei der stark ausgesprochenen negativen Polarität der Atomgruppe $C_6H_2(NO_2)_3$ auch nicht Wunder nehmen kann. Beim Erwärmen des Trinitranilins mit wässerigem Schwefelammonium löst es sich darin mit tiefrother Farbe auf; sehr bald tritt eine Ausscheidung von Schwefel ein, und wenn man die Lösung dann erkalten lässt, so krystallisiren daraus feine rothe Nadeln, welche bei weiterem Erhitzen mit überschüssigem Schwefelammonium unter Bildung schlecht charakterisirter Producte wieder zersetzt zu werden scheinen. Ich behalte mir die Untersuchung der entstehenden Verbindung vor, welche vermuthlich ein zweifach nitrirtes Phenylendiamin ist.

Trinitrochlorbenzol und Anilin.

Beim Uebergiessen von 10 Grm. Trinitrochlorbenzol mit dem gleichen Gewichte reinen Anilins tritt heftige Einwirkung ein, das Gemisch erhitzt sich sehr stark und erstarrt rasch schon in der Wärme zu einer festen Masse. Ich setzte deshalb noch eine geringe Menge Anilin zu, so dass die Masse in der Hitze wenigstens zum grössten Theile flüssig blieb, erwärmte kurze Zeit und liess dann erkalten. Das erhaltene feste, dunkel gefärbte Product wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure ausgekocht, mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe abfiltrirt, neuerdings mit Salzsäure ausgezogen, wieder filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und die nun resultirende röthlichgelbe Masse erst zwischen Papier und dann im Luftbad bei circa 90° getrocknet. Dieselbe wurde hierauf in siedendem Chloroform gelöst und krystallisirte beim Erkalten desselben in prachtvollen funkelnden, im reflectirten Lichte scharlachrothen, im durchfallenden Lichte röthlichgelben Prismen aus, welche im gepulverten Zustande orangegelb erscheinen. Dieselben wurden noch einmal umkrystallisirt und dann analysirt.

0,3035 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt ergaben 0,5267 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1436 Grm. Kohlenstoff, und 0,0762 Grm. Wasser, entsprechend 0,0085 Grm. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $N \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{cases}$, welche

		verlangt	gefunden
C_{12}	144	47,37	47,33
H_8	8	2,63	2,79
N_4	56	18,42	—
O_6	96	31,58	—
	304	100,00	

Die Reaction verläuft demnach ähnlich wie bei Bildung des Trinitranilins, im Sinne der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \\ H \end{cases} = N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{cases} + C_6H_5NH_2, HCl$$

und der erhaltene Körper ist also dreifach nitrirtes Diphenylamin, d. h. Anilin, in welchem ein typisches Wasserstoffatom durch die einwerthige Atomgruppe Trinitrophenyl vertreten ist.

Das Trinitrodiphenylamin ist in heissem Eisessig und Chloroform in reichlicher Menge, in siedendem Alkohol, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen nur schwer löslich. Aus Aether krystallisirt es in glänzenden, gelben, Federfahnen ähnlichen Gebilden und aus den anderen Medien, wie oben angegeben. Siedendes Wasser nimmt nur sehr wenig der Verbindung mit gelblicher Farbe auf und trübt sich beim raschen Erkalten in Folge der Ausscheidung des Gelösten. Durch Zusatz von Säuren wird die Löslichkeit nicht vermehrt; in wässeriger Natronlauge dagegen ist das Trinitrodiphenylamin leicht mit tiefrother Farbe löslich und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. Es schmilzt bei 175° zu einer klaren rothen Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig ist, bei plötzlichem starken Erhitzen auf dem Platinblech dagegen sich unter mehrmaligen, von weisser Flamme begleiteten, Detonationen mit Hinterlassung eines starken Kohlerückstandes zersetzt. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zunächst zu einer rothen durchsichtigen, glasartigen Masse, welche aber bei längerem Stehen und bei sehr raschem Erkalten, manchmal auch gleich, gelb und undurchsichtig wird.

Trinitrochlorbenzol und Aethylanilin.

Der nachstehend beschriebene Versuch, durch Einwirkung von Aethylanilin auf Chlortrinitrobenzol, gemäss der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2N\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{cases} = N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2(NO_2)_3\\C_2H_5\end{cases} + N\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5,\ HCl\\H\end{cases}$$

ein dreifach nitrirtes Aethyldiphenylamin zu erhalten, schien mir ein gewisses Interesse namentlich auch deshalb darzubieten, weil A. W. Hofmann bei dem Versuche, das von ihm entdeckte Diphenylamin zu äthyliren, auf Schwierigkeiten gestossen ist, welche sich nicht beseitigen liessen (Ann. Chem. Pharm. **132**, 164), und weil ein tertiäres Monoamin, welches zweimal das Radical Phenyl enthält, noch nicht bekannt ist.

Einer alkoholischen Lösung von 10 Grm. Chlortrinitrobenzol wurde die gleiche Menge reinen farblosen Aethylanilins zugesetzt, welches ich durch Behandlung von Anilin mit Bromäthyl dargestellt und durch oftmaliges Fractioniren gereinigt hatte. Das Gemenge färbte sich sofort tief braun und nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade hinterblieb ein dunkel gefärbtes dickes Oel. Dasselbe wurde zur Entfernung des gebildeten salzsauren Aethylanilins und der etwa unzersetzt gebliebenen Base mit überschüssiger verdünnter Salzsäure ausgezogen, wovon das Aethylanilin bekanntlich sehr leicht aufgenommen wird, und blieb dabei zum grössten Theile ungelöst zurück in Form einer schwarzbraunen harzartigen Masse, welche ich nicht in einem zur Analyse einladenden Zustande erhalten konnte. In der Hoffnung, dass dieselbe, da sie ihrer Bildung zufolge wahrscheinlich zum grössten Theile aus Trinitroäthyldiphenylamin besteht, sich der elektro-negativen Atomgruppe $C_6H_2(NO_2)_3$ wegen ähnlich wie die übrigen Anilide, d. h. wie diejenigen Anilinderivate, bei welchen der Wasserstoff im Ammoniakrest des Anilins ganz oder theilweise durch Säureradicale vertreten ist, verhalten würde, versuchte ich sie durch Nitrirung der darin enthaltenen, noch intacten Phenylgruppe in ein besser charakterisirtes Product überzuführen. Auch nach dem Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure und Eingiessen der sauren Lösung in Wasser erhielt ich nur ein gelbes zähes Harz.

Trinitrochlorbenzol und Phenolnatrium.

In der Erwartung, dass das dreifach nitrirte Phenylchlorid auf Phenolnatrium in analoger Weise wie Aethyljodid, d. h. im Sinne der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + \left.\begin{matrix}Na\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl$$

einwirken und so ein Trinitroderivat des noch kaum bekannten Phenyläthers liefern werde, stellte ich folgenden Versuch an.

Aequivalente Mengen von Phenol und Natronhydrat wurden in Wasser gelöst und darauf soweit eingedampft, dass das Ganze beim Erkalten zu einer festen Masse gestand. Letztere löste ich hierauf in Alkohol und erhitzte sie dann mit einer der obigen Gleichung entsprechenden Quantität Chlortrinitrobenzol am Rückflusskühler. Das Gemisch nahm zunächst die intensiv scharlachrothe Färbung an, welche sich, wie oben erwähnt, auch beim Lösen von Pikrylchlorür in wässeriger oder alkoholischer Natronlauge zeigt. Sehr bald begann dann die Ausscheidung eines gelben pulverigen Körpers, während die Farbe der Lösung allmählich in Bräunlich-gelb überging. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem aus den bekannten gelben seideglänzenden Nadeln des pikrinsauren Natrons bestehenden Krystallbrei, in dessen Mutterlauge beträchtliche Mengen freien Phenols leicht nachzuweisen waren.

Es war die Reaction somit in der Weise verlaufen, dass unter dem Einflusse des Trinitrochlorbenzols aus dem angewendeten wasserhaltigen Phenolnatrium Phenol und Aetznatron regenerirt worden waren, von welchen Letzteres in bekannter Weise auf das Pikrylchlorür einwirkte, wie folgende Gleichung symbolisch ausdrückt:

$$\left.\begin{matrix} Na \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Na \\ C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O + HCl.$$

Voraussichtlich wird der noch anzustellende Versuch, wasserfreies aber viel überschüssiges Phenol enthaltendes Phenolnatrium, wie man es leicht beim Eintragen von metallischem Natrium in geschmolzenes Phenol erhält, mit Trinitrochlorbenzol im Einschmelzrohre zu erhitzen, zu einem besseren Resultate führen.

Trinitrochlorbenzol und Rhodankalium.

Trägt man in eine kochende Lösung von Rhodankalium in 80-procentigem Alkohol die äquivalente Menge von Trinitrochlorbenzol ein, so schmilzt das Letztere und löst sich dann auf. Zugleich beginnt die Ausscheidung einer flockigen gelben Masse, welche sich zum Theil knollig zusammenballt, und nach kurzem Erhitzen gesteht das Ganze zu einem gelb gefärbten dünnen Brei. Derselbe wurde durch Filtration mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe und durch Auswaschen mit Alkohol von der anhängenden rothgefärbten Mutterlauge, welche stark sauer reagirte und stechend nach Rhodanwasserstoffsäure roch, befreit, dann die gebildete organische Substanz durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und von dem beigemengten Chlorkalium getrennt.

Ich erhielt die Erstere dadurch jedoch nur in undeutlich krystallinischen gelben Flocken, welche zu der unten aufgeführten Analyse I verwendet wurden. Nachdem ich diese Analyse gemacht, krystallisirte ich die Substanz noch einmal aus Alkohol um, worin sie jedoch selbst beim Kochen nur sehr schwer löslich war.

Dieselbe setzt sich daraus in undeutlich krystallinischen warzenförmigen Aggregaten ab. Die unten sub II aufgeführten Analysen wurden mit so gereinigter Substanz ausgeführt.

Bei nochmaliger Wiederholung des oben angegebenen Versuches fand ich endlich in dem Chloroform ein geeignetes Mittel, um den bei der Reaction gebildeten organischen Körper leicht von dem mit ausgeschiedenen Chlorkalium zu trennen und um ihn nach zweimaligem Umkrystallisiren in flachen hellgelben und glänzenden Prismen, welche sich aber am Lichte auch im Vacuum rasch dunkelgelb färben, deutlich krystallisirt zu erhalten. Dieselben erwiesen sich als chlorfrei und schwefelhaltig und wurden, nachdem sie bei 80° getrocknet worden waren, zu den Analysen III bis VIII verwendet.

I. 0,2687 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, ergaben 0,3350 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0914 Grm. Kohlenstoff, und 0,0618 Grm. Wasser, entsprechend 0,0069 Grm. Wasserstoff.

II a. 0,2262 Grm. auf gleiche Weise verbrannt, ergaben 0,2782 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,0759 Grm. Kohlenstoff, und 0,0462 Grm. Wasser, entsprechend 0,0051 Grm. Wasserstoff.

0,3376 Grm. nach Carius mit chromsaurem Kali und Salpetersäure während 6 Stunden auf etwa 200° erhitzt, ergaben 0,1776 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0244 Grm. Schwefel.

II b. 0,2845 Grm. wie oben verbrannt, ergaben 0,3494 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0953 Grm. Kohlenstoff, und 0,0663 Grm. Wasser, entsprechend 0,0074 Grm. Wasserstoff.

0,2642 Grm. ergaben nach der Methode von Dumas 43 Cc. Stickstoff bei 18° und 746 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,0487 Grm. Stickstoff.

III. 0,3348 Grm. wie oben verbrannt, ergaben 0,4135 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1128 Grm. Kohlenstoff, und 0,0646 Grm. Wasser, entsprechend 0,0072 Grm. Wasserstoff.

0,3838 Grm. ergaben nach der Methode von Dumas 63 Cc. Stickstoff bei $20^1/_3$° und 757 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,0716 Grm. Stickstoff.

0,4903 Grm. nach Carius 6 Stunden auf 220° erhitzt, ergaben 0,2292 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,315 Grm. Schwefel.

IV. 0,4492 Grm. ebenso behandelt, ergaben 0,2168 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0298 Grm. Schwefel.

V. 0,6200 Grm. ergaben nach **Carius** 0,3330 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0457 Grm. Schwefel.

VI. 0,4862 Grm. ergaben nach **Carius** behandelt 0,2397 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0329 Grm. Schwefel.

VII. 0,2693 Grm. mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,1307 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,179 Grm. Schwefel.

VIII. 0,3346 Grm. mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,1582 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0217 Grm. Schwefel.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.		III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
		a.	b.						
C	34,00	33,55	33,50	33,68	—	—	—	—	—
H	2,56	2,27	2,59	2,14	—	—	—	—	—
N	—	—	18,42	18,67	—	—	—	—	—
S	—	7,23	—	6,42	6,63	7,38	6,77	6,66	6,49

Ich hatte erwartet, dass die Reaction entweder im Sinne der folgenden Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + KSCN = C_6H_2(NO_2)_3SCN + KCl$$

verlaufen und so Trinitrosulfocyanphenyl entstehen würde, oder auch, dass sich zunächst das isomere Trinitrophenylsenföl $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\CS\end{matrix}\right\}N$ bilden würde, welches dann unter Aufnahme der Elemente des Alkohols, wie dies A. W. **Hofmann** kürzlich (Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 120) für das Phenylsenföl beim Erhitzen mit Alkohol auf 110 bis 115° beobachtet hat, in dreifach nitrirtes halbgeschwefeltes Phenylurethan, gemäss der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\CS\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = CS\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\H\end{matrix}\right.\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

hätte übergehen können. Wie die nachstehende Zusammensetzung dieser beiden Körper

Halbgeschwefeltes Trinitrophenylurethan			Sulfocyanphenyl		
C_9	108	34,18	C_7	84	31,11
H_8	8	2,53	H_2	2	0,74
N_4	56	17,72	N_4	56	20,7[illegible]
O_7	112	35,44	O_6	96	35,56
S	32	10,13	S	32	11,85
	316	100,00		270	100,00

zeigt, ist beides nicht der Fall gewesen. Abgesehen von der Schwe-

felbestimmung stimmen die von mir gefundenen Zahlen zwar annähernd auf die Formel des trinitrirten halbgeschwefelten Phenylurethans, allein die Schwefelbestimmungen weichen so bedeutend und so constant von der verlangten Zahl ab, dass diese Formel selbstverständlich deshalb ausgeschlossen werden muss. Uebrigens würde bei Annahme derselben auch die Entstehung des beobachteten weiteren stechend nach Schwefelcyanwasserstoff riechenden Products dieses merkwürdigen Processes nicht erklärt werden. Ich bin deshalb geneigt anzunehmen, dass bei der Reaction die Nitrogruppen des Chlortrinitrobenzols vielleicht in ähnlicher Weise afficirt werden, wie dies bei der Bildung der Isopurpursäure durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Cyankalium auf Pikrinsäure stattfindet und muss mir vorbehalten, durch das Studium der Metamorphosen dieses interessanten Körpers eine wahrscheinliche Formel für denselben erst noch auszumitteln, und nochmals zu untersuchen, ob derselbe, trotz des wiederholten Umkrystallisirens und trotz der leidlichen Uebereinstimmung der bei den Analysen von auf verschiedene Weise gereinigter Substanz erhaltenen Resultate, ein reines chemisches Individuum etwa doch noch nicht sein sollte.

Der Körper schmilzt bei 147 bis 148°, fängt aber bei dieser Temperatur auch schon an sich zu bräunen und zu zersetzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft er ziemlich lebhaft unter Hinterlassung einer leichten porösen Kohle. Er ist leicht löslich in heissem Chloroform oder Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Der durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigte Körper krystallisirt dann auch aus Alkohol in langen, glänzenden, meist sternförmig gruppirten Prismen, welche an den Enden zugeschärft sind. In Wasser ist er selbst beim Kochen ganz unlöslich, wird dagegen von wässeriger Kalilauge mit dunkelrother Farbe, wie es scheint unter Zersetzung, leicht aufgenommen. Bei Zusatz von Säuren werden aus der alkalischen Lösung braunrothe Flocken gefällt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe. Auch durch Ammoniak und Anilin wird die Substanz leicht verändert und hoffe ich, dass die nähere Untersuchung der hierbei gebildeten Producte zur Aufklärung der Constitution der Ersteren führen wird. Quecksilberchlorid und Jod in alkoholischer Lösung wirken nicht entschwefelnd auf den Körper ein. Da dem gefundenen relativ hohen Wasserstoffgehalte zufolge die Elemente des Alkohols bei Bildung des fraglichen Productes betheiligt zu sein scheinen, so untersuchte ich noch, ob auch wässerige Rhodankaliumlösung verändernd auf das Chlortrinitrobenzol einwirkt. Ich fand, dass das Letztere, welches beim Kochen mit überschüssigem Schwefelcyankalium und Wasser zunächst schmilzt, bei fortgesetzter Einwirkung allmählich

in eine rothe bröckliche, unter Wasser nicht mehr schmelzende Masse verwandelt wird, welche ich in einem zur Analyse geeigneten Zustande noch nicht erhalten habe, während die Flüssigkeit dabei sauer reagirende, stechende Dämpfe ausstösst und sich tiefroth färbt.

Dinitrophenol und Phosphorpentachlorid.

Ueber die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander liegt bis jetzt nur die Angabe von Laurent und Gerhardt vor (Ann. Chem. Pharm. 75, 79), dass sich dabei ein gelbes Oel bilde, welches nach einigen Tagen krystallisire und wahrscheinlich das Binitrophenylchlorür sei; ich suchte deshalb dieses Product zunächst rein und in zur Analyse geeignetem Zustande darzustellen. Die zu diesem Versuche dienende Dinitrophenylsäure habe ich nach dem trefflichen von Kolbe aufgefundenen Verfahren (Ann. Chem. Pharm. 147, 67) dargestellt, mit der geringen Modification, dass ich zu einer Operation stets je 100 Grm. Phenol anwandte und die rohe Säure dann, um sie sicher von jeder Beimengung von Pikrinsäure zu befreien, zunächst in das Kalisalz verwandelte, dieses durch Umkrystallisiren reinigte und dann durch Salzsäure wieder zersetzte. Bei der grossen von Gruner (Journ. f. prakt. Chem. 102, 224) festgestellten Löslichkeitsdifferenz des pikrinsauren und des dinitrophenylsauren Kalis (1 Theil des Ersteren erfordert 273 Theile, 1 Theil des Letzteren nur 19 Theile Wasser von 20° zur Lösung) erhält man so rasch ein ganz reines Product.

100 Grm. so dargestelltes Dinitrophenol wurden mit dem doppelten Gewichte von fünffach Chlorphosphor in einer durch einen sehr weiten Vorstoss mit einem Rückflusskühler verbundenen Retorte innig gemischt. In der Kälte trat gar keine Einwirkung ein — beim gelinden Erwärmen verflüssigte sich die Masse und es begann alsbald eine ziemlich starke Salzsäure-Entwickelung. Bei fortgesetztem Erwärmen wurde die Reaction nach kurzer Zeit so stürmisch, dass ich die Wärmezufuhr von aussen unterbrechen musste. Die Flüssigkeit färbte sich dabei zunächst roth, dann rothbraun und es sublimirten ziemliche Mengen von Phosphorchlorid mit den entweichenden Salzsäuredämpfen bis in das obere Ende des Kühlers. Nachdem die heftige Einwirkung vorüber war, wurde wieder erhitzt und die Masse während noch einiger Zeit in gelindem Sieden erhalten, darauf der Kühler umgekehrt, der grösste Theil des gebildeten Phosphoroxychlorürs abdestillirt, wobei noch viel unzersetzter fünffach Chlorphosphor mit überging, und der Rest der Phosphorchloride dem Reactionsproducte durch Behandlung mit

Wasser entzogen. Ich erhielt so eine braune, halbflüssige Masse, welche zunächst zur Entfernung von etwa noch unzersetzter Dinitrophenylsäure mit einer verdünnten Sodalösung ausgezogen und dann, nachdem sie auf dem Wasserbade getrocknet worden war, in Schwefelkohlenstoff gelöst, und mit Thierkohle gekocht wurde. Die nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende, jetzt zum grössten Theile krystallinische, aber immer noch braun gefärbte Masse gab beim Ausbreiten auf Gypsplatten die Hauptmenge der braunen Zersetzungsproducte an dieselben mit Leichtigkeit ab und wurde dann durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in grossen, harten, wohl ausgebildeten Prismen erhalten, welche nur ganz schwach gelblich waren, Glasglanz besassen und sich an Licht und Luft unverändert hielten. Bei der Analyse ergaben dieselben folgende Resultate.

I. 0,4105 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, ergaben 0,5315 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1449 Grm. Kohlenstoff, und 0,0665 Grm. Wasser, entsprechend 0,0074 Grm. Wasserstoff. — 0,4147 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0,2880 Grm. Chlorsilber und 0,0084 Grm. Silber, entsprechend 0,074008 Grm. Chlor.

II. 0,3584 Grm. wie oben verbrannt, ergaben 0,4670 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,12736 Grm. Kohlenstoff, und 0,0585 Grm. Wasser, entsprechend 0,0065 Grm. Wasserstoff. — 0,4451 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0,2904 Grm. Chlorsilber und 0,0200 Grm. Silber, entsprechend 0,078415 Grm. Chlor.

III. 0,5785 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0,3325 Grm. Chlorsilber + 0,0607 Grm. Silber, entsprechend 0,102208 Grm. Chlor.

Nach der Formel $C_6H_3(NO_2)_2Cl$

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	35,55	35,31	35,54	—
H_3	3	1,48	1,80	1,81	—
N_2	28	13,82	—	—	—
O_4	64	31,60	—	—	—
Cl	35,5	17,53	17,85	17,62	17,67
	202,5	99,98			

Das reine Chlordinitrobenzol ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich, und krystallisirt namentlich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, wie schon erwähnt, in ausgezeichnet schönen, wohl ausgebildeten Prismen, welche vollständig geruchlos sind. Von

kochendem Wasser wird nur sehr wenig der Verbindung gelöst, sie scheidet sich beim Erkalten zunächst in Oeltröpfchen, welche sich bei längerem Stehen in kleine weisse Nadeln verwandeln, unzersetzt wieder aus. Auch aus den oben erwähnten übrigen Lösungsmitteln setzt sich dieselbe beim raschen Erkalten anfangs als Oel ab, welches oft längere Zeit flüssig bleibt, beim Berühren mit einem festen Körper dann aber augenblicklich erstarrt. Den Schmelzpunkt der Substanz fand ich bei 48 bis 49° liegend.

Sie ist bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig und verbrennt beim plötzlichen starken Erhitzen auf dem Platinblech zwar lebhaft, aber ohne Detonation.

Erwärmt man Chlordinitrobenzol mit etwas mehr als 2 Aequivalenten Kalihydrat in ziemlich concentrirter wässeriger Lösung, so wird es sehr rasch im Sinne der Gleichung

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2KOH = C_6H_3(NO_2)_2OK + KCl + H_2O$$

in Dinitrophenol verwandelt, dessen Kalisalz beim Erkalten der Lösung unmittelbar in schönen gelben Nadeln herauskrystallisirt. Löst man die erhaltenen Krystalle in kochendem Wasser wieder auf und zersetzt mit Salzsäure, so scheidet sich das Dinitrophenol beim Erkalten der Lösung in den charakteristischen, fast weissen, farrnkrautartigen Blättchen ab, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben von Körner (Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem. **3**, 43) bei 113 bis 114° schmelzen.

Auch von alkoholischer Natronlauge wird das Chlordinitrobenzol zersetzt; man darf hierbei jedoch keinen grossen Ueberschuss an Natronhydrat und nicht zu concentrirte Lösung anwenden, sonst wird die Einwirkung so heftig, dass die Flüssigkeit nach kurzem Erwärmen von selbst ins Kochen geräth, sich dabei intensiv schwarzbraun färbt und nach dem Erkalten und Ansäuern ein nur ziemlich unreines Dinitrophenol giebt. Ob die bei Anwendung alkoholischer Lösung stattfindende heftige Reaction etwa auch durch die Entstehung von Azoverbindungen mit veranlasst ist, wie sich solche bekanntlich bei der Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali bilden, habe ich nicht näher untersucht.

Schon durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Sodalösung wird das Chlordinitrobenzol, wiewohl nur langsam, allmählich zersetzt.

Dinitrochlorbenzol und Ammoniak.

Durch Zusammenreiben von Chlordinitrobenzol mit festem kohlensaurem Ammoniak und Auskochen des Gemisches mit Wasser wird das Erstere gar nicht oder nur sehr unvollständig zersetzt

und ebenso wenig beim Erhitzen mit wässeriger oder alkoholischer Ammoniaklösung im offenen Gefässe. Hier zeigt sich also gegenüber dem drei Nitrogruppen enthaltenden Pikrylchlorür ein deutlicher Unterschied. Schmilzt man aber reines Dinitrobenzol mit überschüssigem concentrirten alkoholischen Ammoniak in ein Glasrohr ein, so fangen beide Körper schon nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur an, langsam auf einander einzuwirken, und wenn man die Röhre während etwa 4 bis 5 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt, so zeigen sich in derselben nach dem Erkalten reichliche Mengen in hübschen gelben Prismen ausgeschiedenen Dinitranilins, welche mit farblosen Salmiakkrystallen durchsetzt sind. Es hat somit Umsetzung im Sinne der Gleichung stattgefunden:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NH_3 = N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2\\H\\H\end{cases} + NH_4Cl.$$

Spült man den Inhalt des erkalteten Rohres vollständig in ein Becherglas, versetzt mit Wasser, um das noch gelöste Dinitranilin völlig abzuscheiden und es zugleich von dem mit ausgeschiedenen Salmiak zu befreien, filtrirt dann ab und krystallisirt zweimal aus siedendem Eisessig um, so erhält man glänzende, hellgelbe, kurze und dicke Prismen mit schiefen Endflächen und schönem violetten Reflex, welche bei 100° getrocknet und dann analysirt wurden.

0,2950 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, ergaben 0,4214 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,11493 Gramme Kohlenstoff, und 0,0791 Grm. Wasser, entsprechend 0,00879 Grm. Wasserstoff.

Nach der Formel $N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2\\H\\H\end{cases}$

	berechnet		gefunden
C_6	72	39,34	38,96
H_5	5	2,73	2,98
N_3	42	22,95	—
O_4	64	34,97	—
	183	99,99	

Das Dinitranilin ist sehr leicht in Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Chloroform, nur wenig in Aether löslich und krystallisirt aus allen diesen Medien in den gleichen kurzen und schief abgeschnittenen Prismen. Von Wasser wird es selbst beim Kochen nur sehr wenig, etwas mehr und mit dunkelrother Farbe

von siedender Natronlauge aufgenommen. Die erhaltene alkalische Lösung verliert aber beim Erkalten ihre rothe Farbe wieder, indem die gelöste Substanz sich zum allergrössten Theile in hellgelben kleinen Flöckchen unverändert wieder ausscheidet. Es zeigt sich also in dem Verhalten gegen Basen ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem dreifach nitrirten und dem zweifach nitrirten Anilin. Während Ersteres starken Basen gegenüber schwach saure Eigenschaften sowohl in der Hitze wie bei gewöhnlicher Temperatur documentirt, lassen sich solche bei dem letzteren nur noch in der Hitze erkennen.

Concentrirte kochende Salzsäure löst das Dinitranilin etwas leichter als Wasser, es krystallisirt daraus beim Erkalten unverändert in langen feinen gerieften Nadeln wieder aus, welche unter dem Mikroskop durch Aneinanderreihung zahlreicher kleiner Prismen gebildet erscheinen.

Es schmilzt bei 175° zur klaren hellgelben Flüssigkeit, welche bei 170° wieder anfängt zu erstarren. Bei vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt es sich unzersetzt und beim plötzlichen starken Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es lebhaft, aber ohne Detonation.

Gottlieb (Ann. Chem. Pharm. 85, 17) hat durch Nitriren von Citraconanil ein Citracondinitranil erhalten, welches beim Kochen mit Sodalösung in citraconsaures Natron und Dinitranilin zersetzt wird. Das letztere hat Gottlieb's Angaben zufolge zwar viel Aehnlichkeit mit dem von mir dargestellten Körper, allein es soll erst bei 185° schmelzen.

Es scheint sonach, dass beide Körper nicht identisch, sondern nur isomer sind, ähnlich wie das Nitroanilin, welches man aus nitrirten Aniliden erhält, bekanntlich isomer ist mit dem Paranitranilin, welches bei Reduction der einen Nitrogruppe des Dinitrobenzols entsteht.

Falls es sich bei directer Vergleichung beider Körper herausstellen sollte, dass hier wirklich ein Fall von Isomerie vorliegt, würde es interessant sein zu ermitteln, ob auch das aus dem hier beschriebenen Dinitranilin bei Behandlung mit Schwefelammonium voraussichtlich in gleicher Weise entstehende Nitrophenylendiamin, wie Gottlieb ein solches aus seinem Dinitranilin erhielt, mit dem Gottlieb'schen Körper gleicher Zusammensetzung isomer oder ob es damit identisch ist, und ob es im ersteren Falle ebenfalls eine Diazoverbindung zu liefern im Stande ist, welche gleich dem von A. W. Hofmann (Ann. Chem. Pharm. 115, 251) erhaltenen Nitrodiazodiamidobenzol in freiem Zustande grosse Beständigkeit zeigt.

Ueberführung von Dinitrobrombenzol in Dinitrophenol und Dinitranilin.

Nachdem oben gezeigt worden, wie das Chloratom der der Pikrinsäure und der Dinitrophenylsäure entsprechenden Chloride mit Leichtigkeit durch die Atomgruppen OH, NH_2 u. s. w. ersetzt werden kann, erschien es mir von Interesse nachzuweisen, dass auch den direct aus Benzol erhaltenen, mehrfach nitrirten Haloidsubstitutionsproducten desselben die gleiche Eigenschaft zukommt.

Ich führte deshalb reines, aus Benzol und Brom dargestelltes Monobrombenzol nach Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 137, 167) durch Erwärmen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure in Dinitrobrombenzol über, welches ich so leicht rein und mit bei 72° liegendem Schmelzpunkte erhielt.

5 Grm. desselben wurden in wenig Alkohol heiss gelöst und hierauf etwas mehr als 2 Aequivalente Kalihydrat in concentrirter wässeriger Lösung zugesetzt. Um die sofort unter beträchtlicher Erhitzung eintretende Reaction zu mässigen, kühlte ich anfangs etwas ab, erwärmte aber nach kurzer Zeit wieder, um den Process zu Ende zu führen und liess dann erkalten. Ich erhielt so ein in schönen, goldgelben Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches mit etwas kaltem Alkohol abgewaschen, abgepresst, dann in warmem Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure zersetzt wurde. Dadurch wurde ein Theil des gebildeten Dinitrophenols sofort in gelblichweissen krystallinischen Flocken gefällt, während der Rest sich beim Erkalten der Lösung in gelblichen farrnkrautartigen Blättchen ausschied. Dieselben wurden noch einmal aus Weingeist umkrystallisirt und schmolzen dann bei 113 bis 114°, also genau bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche Dinitrophenol, mit welchem sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmten.

Einen anderen Theil des erhaltenen Bromdinitrobenzols führte ich mit Ammoniak auf die gleiche Weise, wie ich es oben für das Chlordinitrobenzol angegeben, in Dinitranilin über und erhielt so ein in allen seinen Eigenschaften mit dem aus der entsprechenden Chlorverbindung dargestellten zweifach nitrirten Anilin identisches Product.

Durch Erhitzen von Monochlorbenzol, welches ich aus Phenol und fünffach Chlorphosphor erhalten hatte, mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure bekam ich ein Chlordinitrobenzol, welches, wie ich erst nachträglich gewahr wurde, bereits von Jungfleisch (Ann. ch. phys. [4], 15, 231)

dargestellt und ausführlich beschrieben worden war. Ich fand den Schmelzpunkt desselben, gleich Jungfleisch bei 50° liegend, während derjenige des von mir aus Dinitrophenol dargestellten Chlordinitrobenzols bei 48 bis 49° lag. Trotz dieser kleinen Verschiedenheit glaube ich beide Körper auf Grund ihrer gleichen Krystallform und ihres sonstigen übereinstimmenden Verhaltens für identisch halten zu sollen. Da nun Jungfleisch (am angegebenen Orte) nachgewiesen hat, dass man das gleiche Dinitrochlorbenzol erhält, einerlei ob man aus Phenol oder aus Benzol dargestelltes Monochlorbenzol nitrirt, so kann man behaupten: dass bei Einführung von zwei Nitrogruppen in Monobrombenzol, in Monochlorbenzol und in Phenol, jene in diesen drei Verbindungen relativ dieselben Wasserstoffatome substituiren.

In den alkoholischen Mutterlaugen von der Krystallisation des nach Kekulé dargestellten Dinitrobrombenzols ist in geringer Menge noch ein zweiter, bei weit niedrigerer Temperatur schmelzender Körper enthalten, welcher einer Brombestimmung zufolge die gleiche Zusammensetzung hat und in diesem Falle voraussichtlich zu einem isomeren Dinitrophenol führen wird. Herr Fricke wird denselben im hiesigen Laboratorium weiter untersuchen.

In der Absicht zu prüfen, ob auch beim Benzol die von Schmitt und Glutz bei der Nitrophenolschwefelsäure (Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 52) und darauf auch von Darmstädter und Wichelhaus bei der Naphtolschwefelsäure gemachte Beobachtung, dass die Sulfosäuren einen vortheilhaften Ausgangspunkt für die Darstellung höher nitrirter Phenole bilden, sich mit Nutzen verwerthen lasse, löste ich etwas Brombenzol zunächst in rauchender Schwefelsäure auf, trug die erhaltene, mit freier Schwefelsäure gemengte Sulfosäure darauf in rauchende Salpetersäure ein und erwärmte kurze Zeit. Beim Eingiessen der so dargestellten Lösung in Wasser schied sich jedoch auffallend wenig Dinitrobrombenzol aus, während sich aus der wässerigen Lösung mit Leichtigkeit das in Alkohol leicht lösliche und gut daraus krystallisirende Kalksalz einer organischen Säure erhalten liess, deren weitere Untersuchung Herr Fricke ebenfalls übernommen hat und welche den bis jetzt bei der Analyse erhaltenen Daten zufolge Bromnitrobenzolsulfosäure zu sein scheint. Möglicher Weise gelingt es auch bei dieser Säure das Bromatom direct durch die einwerthigen Gruppen NH_2, $N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$ und OH zu ersetzen.

Dinitrobrombenzol und Anilin.

Erwärmt man Dinitrobrombenzol mit überschüssigem Anilin, so löst es sich zunächst klar darin auf, nach kurzer Zeit geräth die Lösung von selbst in heftiges Sieden und erstarrt bald darauf schon in der Hitze zu einem Krystallbrei. Wird derselbe mit Salzsäure übergossen, so entsteht eine feste Masse, welche zerrieben und zur Entfernung des freien Anilins wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe wieder abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Die resultirende rothe Masse wurde bei 100° getrocknet und dann mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt. Ich erhielt so lange und dünne, lebhaft glänzende Nadeln von scharlachrother und im gepulverten Zustande ziegelrother Farbe, welche nach dem Trocknen bei 80° analysirt wurden.

0,3585 Grm. ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0,7235 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,19732 Grm. Kohlenstoff, und 0,1260 Grm. Wasser, entsprechend 0,0140 Grm Wasserstoff.

Nach der Formel $N \begin{cases} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{cases}$

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	55,59	55,04
H_9	9	3,47	3,90
N_3	42	16,21	—
O_4	64	24,71	—
	259	99,98	

Die Reaction ist also ganz in demselben Sinne wie bei der Einwirkung von Chlortrinitrobenzol auf Anilin verlaufen und der erhaltene Körper als Dinitrodiphenylamin anzusprechen. Dasselbe ist leicht in Chloroform und ziemlich leicht auch in heissem Alkohol und Aether löslich. Aus dem erstgenannten Medium krystallisirt es, wie oben angegeben, aus Alkohol und Aether in seideglänzenden, langen und dünnen Nadeln von rothgelber Farbe. Es wird selbst von siedendem Wasser kaum, in geringer Menge dagegen von heisser Salzsäure aufgenommen, aus welcher es sich beim Erkalten in feinen Nadeln unverändert wieder ausscheidet. Auch in kochender Natronlauge löst es sich in geringer Menge mit schön rother Farbe auf und scheidet sich beim Erkalten vollständig wieder aus. Es findet in dieser Beziehung zwischen dem zweifach und dreifach nitrirten Diphenylamin also derselbe Unterschied statt, wie zwischen dem zweifach nitrirten und dreifach nitrirten Anilin.

Das Dinitrodiphenylamin schmilzt bei 153° zur klaren dunkelrothen Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt flüchtig ist. Auch beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es ohne Detonation.

Bei seiner Untersuchung des Diphenylamins (Ann. Chem. Pharm. **132**, 160) hat A. W. Hofmann durch Nitriren des Benzoyldiphenylamins ein Dinitroderivat des Letzteren erhalten, welches sich in alkoholischer Kalilauge mit prachtvoller carmoisinrother Farbe löst. Bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt ein gelbes Pulver nieder, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothgelbe Nadeln mit metallisch blauem Reflex, von der Zusammensetzung des Dinitrodiphenylamins liefert. Dasselbe könnte nach diesen Angaben mit dem von mir dargestellten Körper wohl identisch sein. Es ist indess wahrscheinlich, dass das Hofmann'sche zweifach nitrirte Diphenylamin zweimal das Radical Mononitrophenyl enthält, was auch Hofmann selbst annimmt, und dass dasselbe mit dem hier beschriebenen Körper, in welchem einmal das Radical Dinitrophenyl und einmal das Radical Phenyl enthalten ist, demnach isomer ist.

Auf alkoholisches Rhodankalium scheint das Chlordinitrobenzol nach einem vorläufigen Versuche beim Erwärmen im offenen Gefässe nicht einzuwirken. Vielleicht lässt sich indess bei erhöhter Temperatur im Einschmelzrohre eine ähnliche Reaction erzielen, wie sie zwischen dem dreifach nitrirten Chlorbenzol und Schwefelcyankalium statt hat.

Durch Reduction des Chlordinitrobenzols mit Zinn und Salzsäure wird eine beständige, aus Wasser schön krystallisirende, wohl charakterisirte Base erhalten, deren Chlorid ein in feinen goldgelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Platindoppelsalz liefert, und deren meiste Salze in den oben genannten beiden Medien äusserst leicht löslich zu sein scheinen. Ich habe dieselbe noch nicht analysirt, glaube aber einfach gechlortes Phenylendiamin in Händen zu haben. Bei Behandlung des salpetersauren Salzes desselben mit salpetriger Säure lässt sich vielleicht ein Analogon der schon oben erwähnten, von A. W. Hofmann aus Nitrophenylendiamin dargestellten und wegen ihrer Beständigkeit im freien Zustande bemerkenswerthen Diazoverbindung erhalten.

Ich beabsichtige, auch nitrirte Haloidderivate anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie des Phenols, insbesondere solche, welche zwei Haloidatome, sowie solche, welche nur eine Nitrogruppe

enthalten, in ähnlicher Richtung wie das gechlorte Dinitro- und Tinitrobenzol zu untersuchen.

Ich bin zwar persönlich genöthigt, diese Untersuchung hiermit abzuschliessen, dieselbe wird aber von anderer Seite in der oben mehrfach angedeuteten Richtung im hiesigen Laboratorium weiter verfolgt werden, und hat Herr Mey bereits das beim Nitriren von Bromnaphtalin von ihm erhaltene Dinitrobromnaphtalin in Angriff genommen. Ferner hat Herr Hoffmeister den Versuch übernommen, durch Zersetzung von schwefelsaurem Diazobenzol mit reinem Phenol und mit einer wässerigen Rhodankaliumlösung den, wie oben erwähnt wurde, noch kaum gekannten Phenyläther und das wahre Sulfocyanphenyl zu erhalten (vergl. S. 292).

Beim Erwärmen der Diazoverbindung tritt leicht Zersetzung unter Stickstoffentwickelung ein und es scheint das bei Einwirkung von Phenol entstehende, angenehm riechende Product dem Geruche nach dasselbe zu sein, welches ich neben schwefliger Säure und viel regenerirtem Phenol bei einem vorläufigen Versuche erhielt, den Phenyläther gemäss der Gleichung

$$C_6H_5SO_2OC_6H_5 = C_6H_5OC_6H_5 + SO_2$$

ebenso aus dem phenylschwefelsauren Phenol darzustellen, wie Limpricht und Uslar (Ann. Chem. Pharm. **102**, 251) Chlorbenzoësäurechlorid nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2Cl\\COCl\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}Cl\\COCl\end{cases} + SO_2$$

durch Destillation des Chlorids der Benzoëschwefelsäure bekamen. Auch beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure tritt derselbe Geruch auf.

Durch vorliegende Arbeit ist, um über deren Resultate zum Schlusse noch ein kurzes Resumé zu geben, Folgendes erwiesen worden:

1) Die ausserordentliche Festigkeit, mit welcher das Chloratom im Monochlorbenzol gebunden ist, zeigt sich bei dem dreifach nitrirten Chlorbenzol nicht mehr. Das Chloratom des Letzteren wird im Gegentheile bei Einwirkung von Alkalien, von Ammoniak, Anilin und Rhodankalium mit Leichtigkeit durch die Atomgruppen OH, NH_2 und $N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}$ ersetzt und man erhält auf diese Weise [illegible] krystallisirende neue Verbindungen.

2) Das eben erwähnte Verhalten des Trinitrochlorbenzols scheint durch die drei darin enthaltenen elektronegativen Nitrogruppen bedingt zu sein. Darauf weist der Umstand hin, dass auch das Chloratom des zweifach nitrirten Chlorbenzols des doppelten Austausches bei Einwirkung der meisten der oben genannten Reagentien noch fähig ist, wiewohl mit nachweisbar geringerer Leichtigkeit, als dasjenige des Trinitrochlorbenzols.

3) Die Angabe von Pisani, dass das Trinitrochlorbenzol sich mit Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zersetzt, ist unrichtig. Wenigstens findet diese Zersetzung beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Drucke nicht statt.

4) Bei Einführung von zwei Nitrogruppen in Monobrombenzol, in Monochlorbenzol und in Phenol werden in diesen drei Verbindungen relativ die nämlichen Wasserstoffatome substituirt.

XLIX.

Ueber die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf einige Chlor- und Schwefelverbindungen.

Von Dr. Henry E. Armstrong.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 244; 1870.)

In seiner umfassenden Abhandlung über Aetherbildung erwähnt Kuhlmann [1]) eine Verbindung, welche durch directe Vereinigung von wasserfreier Schwefelsäure mit Chloräthyl entsteht. Durch Behandeln des Rohproductes mit Wasser gewann er ein ölartiges Liquidum, welches sich nicht unzersetzt destilliren liess.

Auch Williamson [2]) in seiner classischen Arbeit über die Constitution der Schwefelsäure gedenkt kurz der Entstehung dieser Verbindung, für welche er die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} SO_2$ aufstellt, wonach man sie also als Aetherschwefelsäurechlorid betrachten kann.

[1]) Ann. Chem. Pharm., **38**, 108. — [2]) Chem. Soc. J., **10**, 100.

Da ausser diesen beiden kurzen Notizen Nichts über die Eigenschaften und die Constitution jenes Körpers bekannt war, so schien es mir von Interesse, denselben einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Ich war schon stark damit beschäftigt, als eine Abhandlung von Purgold über denselben Gegenstand erschien [1]), aus welcher sich ergiebt, dass die von Williamson aufgestellte Formel die richtige ist. Hierdurch wurden weitere Versuche meinerseits unnöthig.

Indessen ist die Bildung dieses einen Chlorids nicht die einzige Phase der Reaction. Immer erhält man sehr beträchtliche Mengen höher siedender Producte, welche, als ich sie mit Wasser in zugeschmolzenem Rohre auf 120° erhitzte, die Flüssigkeit nachher zur Verjagung der Salzsäure eindampfte und mit kohlensaurem Baryt neutralisirte, ein beständiges Salz von der Zusammensetzung des isäthionsauren Baryts gaben.

Die Bildung des diesem entsprechenden Chlorids ist, wenn auch merkwürdig, doch wie folgende Gleichung zeigt, leicht zu erklären:

$$SO_3 + C_2H_5Cl = \left.\begin{matrix} C_2H_4HO \\ Cl \end{matrix}\right\} SO_2.$$

Einmal machte ich sodann auch die Beobachtung, dass sich aus dem durch directes Einleiten von Chloräthyl in Schwefelsäureanhydrid erhaltenen Rohproduct eine Quantität unregelmässiger, prismatischer Krystalle ausschied, welche indessen höchst unbeständiger Natur waren. Ihre Zusammensetzung festzustellen gelang mir leider nicht, zumal ich bei späteren Versuchen dieselbe nicht wieder habe erhalten können. Ich beabsichtige übrigens binnen Kurzem das Studium dieser Nebenproducte, wie auch derjenigen, welche bei den analog verlaufenden Reactionen mit Chlormethyl und Chloramyl auftreten, wieder aufzunehmen.

Von Interesse erschien die Ausdehnung dieser Versuche auf die gechlorten Chloride der C_nH_{2n+1} Reihe, da eine gewisse Möglichkeit vorhanden war, auf diese Weise aus dem Tetrachlorkohlenstoff einen Trichlormethylalkohol zu erhalten. Ich setzte daher die Untersuchung zunächst in dieser Richtung fort.

Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff.

Bei diesen, wie bei allen folgenden Versuchen wurde die auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäureanhydrid zu untersuchende Flüssigkeit vermittelst eines mit Hahn versehenen Trichters zu letzterem

[1]) Compt. rend. 67, 452.

gebracht. Das Anhydrid war durch Destillation von Nordhäuser Schwefelsäure gewonnen und in einem weithalsigen Kolben condensirt worden; dieser wurde mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes einerseits mit einem aufrecht stehenden Kühler, andererseits mit dem Trichter in Verbindung gebracht.

Sobald der Chlorkohlenstoff mit dem Anhydrid zusammenkam, trat Reaction ein; die Temperatur stieg beträchtlich und ein Gas begann sich zu entwickeln. An seinem Geruche und seinen erstickenden Eigenschaften wurde dasselbe sofort als Kohlenoxychlorid erkannt. Es wurde von absolutem Alkohol vollständig absorbirt, wobei derselbe sich so stark erwärmte, dass man mit Eis abkühlen musste. Durch Wasser liess sich nachher eine schwere Schicht fällen, welche mit Chlorcalcium getrocknet, als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit bei 90 bis 95° überging; Spuren davon griffen die Augen sehr stark an, kurz sie zeigte alle die Eigenschaften, welche der Chlorkohlensäureäther besitzt, dessen Siedepunkt zu 94° angegeben wird.

Da bei dieser Reaction die Temperaturerhöhung von vorn herein eine beträchtliche ist, so hat man, sobald zu 2 Aeq. Schwefelsäureanhydrid 1 Aeq. Chlorkohlenstoff gebracht worden ist, um die Reaction ganz zu vollenden, nur nöthig, eine kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es bleibt dann in dem Kolben eine schwere, dunkelbraune Flüssigkeit zurück, welche der Destillation unterworfen wurde. Nachdem wenig Chlorkohlenstoff übergegangen war, stieg das Thermometer schnell, und zwischen 130 bis 150° destillirte das Ganze ab.

Nach mehrmaligen Rectificationen siedete der Hauptheil bei normalem Barometerstand zwischen 141 bis 145°. Das auf diese Weise gereinigte Product ist eine schwere, farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche an der Luft fortwährend raucht und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,342 Grm. gaben 0,7366 Grm. $BaSO_4$ = 29,5 Proc. S.

0,296 Grm. gaben 0,3922 Grm. $AgCl$ = 32,8 Proc. Cl.

Die Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt die Uebereinstimmung mit der Formel $S_2O_5Cl_2$:

		Berechnet.	Gefunden.
S_2	64	29,7 Proc.	29,5 Proc.
Cl_2	71	33,0 „	32,8 „
O_5	80	— „	— „
	215		

Die Bildung dieses Chlorids und des Kohlenoxychlorids geht demnach im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Der letzte Körper, welchen ich aus später zu erörternden Gründen Pyroschwefelsäurechlorid nenne, wurde von H. Rose entdeckt, welcher bei Beschreibung seiner Eigenschaften ausdrücklich bemerkt, dass beim Zusammenbringen desselben mit Wasser es immer eine ziemliche Zeit dauert, bis er sich vollständig zersetzt, eine Beobachtung, welche ich vollkommen bestätigen kann.

Schützenberger [1]), welcher vor kurzer Zeit seine Beobachtungen über die Reaction zwischen Schwefelsäureanhydrid und Chlorkohlenstoff beschrieben hat, macht über die Eigenschaften des Chlorids andere Angaben, insofern er den Siedepunkt bei 130° gefunden hat [2]), und indem er weiter sagt, dass es durch Wasser äusserst leicht zersetzt werde. Er glaubt sich in Folge dessen zu dem Schlusse berechtigt, dass seine Verbindung eine mit der von Rose dargestellten isomere sei, oder dass Rose eine unreine Substanz in Händen gehabt habe. Nach meinen Beobachtungen hat Schützenberger nicht eine isomere, sondern dieselbe Verbindung in Händen gehabt, welche ich eben beschrieben habe, nur war dieselbe nicht rein, und Rose hat, obschon wie es scheint auch ihm, seinen Analysen nach, kein chemisch reines Präparat zu Gebote stand, wirklich die Eigenschaften des reinen Körpers beschrieben.

Um die Chlor- und Schwefelbestimmungen auszuführen, brachte ich eine abgewogene Menge des Chlorids in eine sehr dünnwandige Glaskugel, welche dann unter Wasser oder verdünnter Kalilauge zerbrochen wurde. Bei der verhältnissmässig grossen Beständigkeit des Körpers dauerte es, selbst wenn die Kalilauge auf 50 bis 60° erwärmt wurde, eine ganz erhebliche Zeit, bis das Ganze zersetzt war.

Diese in dem Chlorkohlenstoff direct bewirkte Substitution von zwei Atomen Chlor durch ein Atom Sauerstoff ist meines Wissens die einzige dieser Art, welche man bis jetzt, wenigstens bei organischen Verbindungen beobachtet hat. Die Bildung des Phosphoroxychlorids durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phosphorchlorid kann allein damit verglichen werden:

$$PCl_5 + SO_3 = POCl_3 + SO_2Cl_2.$$

Das Umgekehrte findet oft genug statt, es ist dies sogar eine von den allgemeinen Reactionen des Phosphorchlorids. Man gewinnt z. B.:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CCl_2\\CH_3\end{matrix}\right. \text{ aus } \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO,\\CH_3\end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix}CH_3\\CCl_3\end{matrix}\right. \text{ aus } \left\{\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}\right. \text{ und } \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CCl_3\end{matrix}\right. \text{ aus } \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\COCl\end{matrix}\right. .$$

1) Compt. rend. 69, 350.

2) H. Rose hat den Siedepunkt von 145° beobachtet.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chlorobenzol, Benzotrichlorid und Dichlorhydrin.

Durch Erwärmen von Chlorbenzol mit englischer Schwefelsäure und nachheriges Behandeln mit Wasser erhielt Oppenheim [1]) Benzaldehyd; ich versuchte in jenem Körper das Chlor direct durch Sauerstoff zu ersetzen, indessen hier, sowie bei dem Benzotrichlorid, aus welchem ich Chlorbenzoyl zu erhalten gehofft hatte, ohne Erfolg.

Das Anhydrid wirkt sehr heftig auf beide Körper ein, aber unter Ausgabe von schwefliger Säure und Salzsäure entsteht jenes eigenthümliche Harz, welches sich bei vielen Reactionen so leicht aus ihnen bildet. Die aus dem Benzotrichlorid erhaltene Masse gab durch Ausziehen mit Wasser erhebliche Mengen von Benzoesäure, was dafür spricht, dass die Einwirkung theilweise wenigstens in dem gedachten Sinne Verlauf genommen hat.

Dichlorhydrin wird durch die Einwirkung des Anhydrids gänzlich verkohlt.

Somit scheint es, dass die Substitution des Chlors durch Sauerstoff nur bei den Verbindungen zu erzielen ist, welche der Einwirkung des dabei auftretenden Pyroschwefelsäurechlorids Widerstand zu leisten vermögen, folglich nur bei solchen, in welchen die Wasserstoffatome ganz oder zum grösseren Theile durch Chlor ersetzt sind.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chloroform.

Der Versuch wurde genau wie beim Chlorkohlenstoff ausgeführt. Die Einwirkung begann gleich beim Zusammenbringen der beiden Substanzen und war von Temperaturerhöhung und Gasentwickelung begleitet. Das gesammelte Gas brannte mit tief blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure und wurde von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung vollständig absorbirt, nach welchen Merkmalen es als reines Kohlenoxyd anzusehen ist.

Da bei dieser Reaction möglicher Weise Salzsäure auftreten konnte, so liess ich das entweichende Gas durch Wasser streichen, welches nachher mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und zur Trockne eingedampft wurde. Bei einem Versuche, wozu 100 Grm. Chloroform angewandt sind, erhielt ich nicht mehr als 3 Grm. salzsauren Baryt, ein Beweis, dass die Salzsäure von Spuren des mit dem Gasstrom mechanisch fortgerissenen Chlorids herrührte.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 213.

Die Einwirkung wurde durch gelindes Erwärmen leicht zu Ende geführt, und danach die im Kolben zurückbleibende dunkle Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Durch wiederholtes Fractioniren liess sich der Haupttheil als eine bei 139 bis 140° constant siedende, schwere Flüssigkeit erhalten, welche dem Pyroschwefelsäurechlorid täuschend ähnlich war. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1051 Grm. gaben 0,138 Grm. $AgCl$ = 32,4 Proc. Cl.

0,115 Grm. gaben 0,242 Grm. $BaSO_4$ = 28,8 Proc. S.

	Gef.	Ber. auf SO_2HOCl	Ber. auf $S_2O_5Cl_2$
S	28,8	27,4	29,7
Cl	32,4	30,4	33,0

Aus obiger Zusammenstellung der gefundenen mit den für Schwefelsäurechlorid und Pyroschwefelsäurechlorid berechneten Zahlen ist ersichtlich, dass ein Gemisch von beiden Substanzen vorliegt, was, da man nach Williamson weiss, dass Salzsäure sich mit grosser Leichtigkeit mit Schwefelsäureanhydrid zu Schwefelsäureoxychlorid verbindet, nichts Ueberraschendes hat. Dass ein solches Gemisch einen anderen und zwar in diesem Falle niedrigeren Siedepunkt, wie seine einzelnen Bestandtheile besitzt (SO_2HOCl siedet bei 145°), ist auch nicht unwahrscheinlich.

Pyroschwefelsäurechlorid und Schwefelsäureoxychlorid sind nach folgenden Gleichungen entstanden zu denken:

$$2SO_3 + CHCl_3 = CO + HCl + S_2O_5Cl_2.$$

$$SO_3 + HCl = SO_2HOCl.$$

Möglicherweise konnte bei dieser Reaction Formylchlorid $HCOCl$, statt seiner Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Salzsäure, auftreten, wie folgende Gleichung zeigt:

$$CHCl_3 + 2SO_3 = HCOCl + S_2O_5Cl_2.$$

Dass dieses nicht der Fall gewesen ist, geht daraus hervor, dass die Kohlenoxydentwickelung sogleich beim Zusammenbringen des Chloroforms mit dem Anhydrid vor sich geht, und dass sie gleichfalls eintrat, als ich den Versuch umkehrte und Schwefelsäureanhydrid-Dämpfe auf Chloroform in Ueberschuss einwirken liess. Auch hätte jenes Formylchlorid entweder selbst, oder es hätten seine Spaltungsproducte Kohlenoxyd und Salzsäure bei der Destillation wahrgenommen werden müssen, aber wie schon erwähnt, ging ausser einer Spur von Chloroform nur das Gemisch von Chloriden über, und es trat keine weitere Gasentwickelung ein. Ist eine solche Verbindung überhaupt existenzfähig und tritt sie bei obiger Reaction

auf, so setzt sie sich im Entstehungsmomente mit Schwefelsäureanhydrid zu Kohlenoxyd und Schwefelsäurechlorid wieder um.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Hexachlorbenzol.

Dieser Versuch wurde in der Hoffnung angestellt, Tetrachlorchinon zu erhalten, welches bekanntlich von Gräbe durch Einwirkung von Phosphorchlorid in Hexachlorbenzol überführt worden ist. Die erste Phase der Reaction hätte möglicher Weise die Bildung von C_6Cl_4O in sich begreifen können, aber da solche Benzolderivate, worin zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Atom ersetzt sind, nur eine vorübergehende Existenz zu haben scheinen, so war es wahrscheinlich, dass das C_6Cl_4O sogleich in Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül Schwefelsäureanhydrid tritt und sich

$$C_6Cl_4 \langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + SO_2$$

bildet.

Das Hexachlorbenzol wird indessen selbst bei lange fortgesetztem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200 bis 250° weder von Schwefelsäureanhydrid allein, noch dann, wenn Pyroschwefelsäurechlorid als Lösungsmittel zugesetzt wird, irgendwie angegriffen. Die Röhren sprangen häufig. Durch Wasser liess sich das Hexachlorbenzol immer unverändert wieder ausscheiden. Möglicherweise lassen sich aus den noch wasserstoffhaltigen Penta- oder Tetrachlorbenzolen die entsprechenden Chinone doch erhalten.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf anderthalbfach Chlorkohlenstoff.

Bringt man diese beiden Substanzen zusammen, und erwärmt man gelinde, so fängt die letztere an zu schmelzen, und zu gleicher Zeit tritt Gasentwickelung ein. Die Untersuchung dieses Gases ergab ein Gemisch von Kohlenoxychlorid und schwefliger Säure, Körper, deren Auftreten für eine tief gehende Zersetzung des Chlorkohlenstoffs spricht. Sobald sich der ganze Inhalt des Kolbens verflüssigt hatte, wurde mit der Destillation begonnen. Schon bei 50 fing die Flüssigkeit an zu sieden, indessen ging, während das Thermometer ununterbrochen bis auf 130° stieg, nur wenig über; das von da an Destillirende bestand aus Pyroschwefelsäurechlorid.

Die flüchtigere Portion wurde, um sie von anhängendem Pyroschwefelsäurechlorid möglichst zu befreien, in eiskaltes Wasser ein-

getragen, davon aber schnell wieder getrennt und über Chlorcalcium getrocknet; bei der Destillation ging sie zwischen 100 bis 140° über. Da ich nur eine ganz geringe Menge besass, so war es unmöglich, sie durch Fractioniren zu reinigen, und als ich sie deshalb zu ätherificiren versuchte, ging mir leider durch einen Unfall das Ganze verloren.

Die bis dahin beobachteten Eigenschaften des Products sind folgende: mit Wasser zersetzt es sich allmählich unter Freiwerden von Salzsäure, auf Alkohol wirkt es sehr heftig ein, ebenso auch auf wässeriges Ammoniak, und die mit letzterem erhaltene Flüssigkeit giebt beim Abdampfen lange prismatische Nadeln von trichloressigsaurem Ammoniak (?).

Beim normalen Verlauf der Reaction hätte man die Bildung von Trichloracetylchlorid (Chloraldehyd) erwarten können, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\begin{cases} CCl_3 \\ CCl_3 \end{cases} + 2SO_3 = \begin{cases} CCl_3 \\ COCl \end{cases} + S_2O_5Cl_2.$$

Da die Eigenschaften des gewonnenen Products mit den für Chloraldehyd angegebenen ziemlich übereinstimmen, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass dieses wirklich dabei entstanden ist, wenn auch freilich die Ausbeute durch secundäre Zersetzungen sehr verringert wurde. Leider stand mir kein weiteres Material zu Gebote, um den Versuch zu wiederholen, ich muss also vorläufig darauf verzichten, diese Reaction als streng bewiesen zu betrachten.

Nachdem ich die Substitution von Chlor durch Sauerstoff vermittelst Schwefelsäureanhydrid soweit verfolgt habe, gedenke ich sie in der nächsten Zeit auch auf die gechlorten Verbindungen anderer Gruppen auszudehnen. Es fragt sich zunächst, ob es gelingen wird, aus dem mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform isologen Körper C_2Cl_4 und C_2HCl_3, die mit $COCl_2$ und CO isologen Verbindungen C_2OCl_2 und C_2O zu erhalten; die Darstellung wie das Bestehen solcher Verbindungen und der Säuren von der allgemeinen Constitution: $\begin{cases} COOH \\ C_n \\ COOH \end{cases}$ scheint theoretisch weder unmöglich noch unwahrscheinlich zu sein.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Schwefelkohlenstoff.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, womit ein Sauerstoffatom im Schwefelsäureanhydrid ausgetauscht wird, macht es nicht unwahrscheinlich, dass mittelst desselben auch in Schwefelverbindun-

gen der Schwefel direct durch Sauerstoff substituirt werde, und man so z. B. aus Schwefelkohlenstoff direct zum Kohlenoxysulfid gelangen könne.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid sollen zwar nach Geuther[1]) ohne Wirkung auf einander sein, und beim Zusammenkommen der beiden Körper soll nur eine Auflösung des Anhydrids stattfinden, ich hielt es aber für rathsam, den Versuch zu wiederholen und fand meine gegentheilige Vermuthung bestätigt.

Bringt man ungefähr gleiche Gewichte Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid zusammen, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach kurzer Zeit, sogleich beim Erwärmen, eine regelmässige Gasentwickelung ein, welche sich durch Abkühlen oder Erwärmen beliebig reguliren lässt. Um das entweichende Gas von schwefliger Säure und mitgerissenem Schwefelkohlendampf zu befreien, wurde es erst durch zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen, dann nach dem Vorschlag von v. Than durch ein vulkanisirte Gummistücke enthaltendes U-Rohr, welches mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben war, darauf, um die letzten Spuren schwefliger Säure zu absorbiren, durch ein mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr, und zuletzt, um es zu trocknen, durch concentrirte Schwefelsäure geleitet.

Auf diese Weise gereinigt zeigte es Eigenschaften, welche sämmtlich mit den von v. Than und Anderen für das Kohlenoxysulfid angegebenen übereinstimmen. Es besass einen eigenthümlichen lauchartigen Geruch, war schwerer als Luft und brannte mit tief blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure; von Kalilauge wurde es nur langsam absorbirt, durch Barytwasser geleitet, rief es einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt hervor, mit Nitroprussidnatrium gab die Lösung die bekannte Reaction auf Sulfide.

Das von Berthelot beschriebene sulfocarbaminsaure Ammoniak bildete sich leicht durch Einleiten des Gases zugleich mit Ammoniak in absoluten Alkohol und zwar schied es sich aus der concentrirten Lösung in zolllangen Nadeln aus. Durch diese Reactionen, wie auch durch eine schliesslich unternommene gasometrische Analyse wurde zur Genüge bewiesen, dass das auftretende Gas wirklich Kohlenoxysulfid sei:

	beob. Vol.	Druck M	Temp.	ber. Vol.
Angewandtes Gasvolumen (trocken) .	92,1	0,2551	13,8	22,33
Nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)	290,7	0,4566	13,8	126,35
Nach der Explosion	276,9	0,4377	13,8	115,4

[1]) Jahresb. v. Liebig u. Kopp, 11, 85.

Angewandtes Volumen	22,33
Beobachtete Contraction	10,95

Wenn aus 1 Vol. COS + 3 Vol. O 1 Vol. CO_2 + 1 Vol. SO_2 entstehen, wie bei der Verbrennung des Kohlenoxysulfids geschieht, so muss eine Contraction auf die Hälfte eintreten, was auch annähernd der Fall gewesen ist.

v. Than[1]) fand, dass wenn er das Gas über Quecksilber mittelst eines in die Wände eines U-Rohres eingeschmelzenen Platindrahts, welcher zum Glühen gebracht wird, zersetzte, eine Zerlegung in Schwefel, welcher sich in Form schwerer Wolken ausschied, und in ein dem ursprünglichen gleiches Volumen Kohlenoxyd eintrat. Bei Wiederholung seines schönen Versuches mit meinem Gase beobachtete ich ganz dieselben Erscheinungen.

Der nach vollendeter Einwirkung im Kolben gebliebene Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und so reiner Schwefel erhalten, welcher eine graugelbe, spröde Masse darstellte.

Die Reaction ist also im Sinne der Gleichung:

$$CS_2 + SO_3 = COS + S + SO_2$$

verlaufen.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Phosphorchlorür.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, womit die eben erwähnte Reaction vor sich gegangen war, liess mich vermuthen, dass bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf solche Körper, welche noch freie Affinitäten und eine starke Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, haben, ebenso eine Abspaltung des „extraradicalen" Sauerstoffatoms, wie ich dasjenige nenne, welches sich durch so grosse Beweglichkeit auszeichnet, eintreten würde. Um dies zu prüfen, wählte ich das Phosphorchlorür.

Jeder Tropfen, welcher von diesem Körper zu dem stark abgekühlten Anhydrid gebracht wurde, rief eine heftige Reaction hervor, wobei Schwefligsäuregas fortwährend entwich.

Nachdem ich gleiche Aequivalente beider Körper zusammengebracht und die Reaction sich hatte beenden lassen, wurden durch Destillation und zwei- oder dreimal wiederholtes Fractioniren zwei Producte erhalten, von welchen das eine zwischen 110° und 114° überging und alle Eigenschaften des Phosphoroxychlorids zeigte. Seine Bildung ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$PCl_3 + SO_3 = POCl_3 + SO_2.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 242.

Der andere Theil, welcher sich, je nachdem weniger oder mehr Schwefelsäureanhydrid in Anwendung gebracht wurde, in kleineren oder grösseren Mengen bildete, ging bei der Destillation zwischen 120° und 170° über und konnte selbst durch wiederholtes Fractioniren nicht von constantem Siedepunkte erhalten werden, da er bei jeder erneuerten Destillation weiterer Zersetzung unterlag. In der Retorte blieb jedesmal ein dicklicher, firnissähnlicher Rückstand, welcher neben Phosphor und Chlor Schwefel enthielt.

Rose, welcher diese Reaction auch studirt hat, ohne indessen das Auftreten von Phosphoroxychlorid oder schwefliger Säure wahrzunehmen (letztere beobachtete er erst bei der nachherigen Destillation), schreibt diesem Product eine sehr complicirte Formel zu, welche er direct aus seinen Analysen ableitete.

Dass in diesem leicht zersetzbaren Theil eine bestimmte Verbindung in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten ist, bezweifle ich gar nicht, über deren Natur kann ich aber einstweilen keine bestimmte Meinung aussprechen.

Sehr möglich ist es, dass eine weitere Substitution von zwei Chloratomen durch ein Sauerstoffatom stattgefunden hat, wie aus folgender Gleichung ersichtlich wird:

$$POCl_3 + 2SO_3 = PO_2Cl + S_2O_5Cl_2.$$

Das Product wäre dann als Metaphosphorsäurechlorid aufzufassen, eine gewiss nicht sehr beständige Verbindung.

Die oben erwähnte Bildung von Phosphoroxychlorid lässt sich als eine einfache Addition von einem Sauerstoffatom zu dem Phosphorchlorür ansehen, der dreiwerthige Phosphor wird hierbei fünfwerthig.

Ueber die Eigenschaften und einige Reactionen des Pyroschwefelsäurechlorids.

Pyroschwefelsäurechlorid wurde von H. Rose[1]) zuerst durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Halbchlorschwefel und später[2]) durch einfache Destillation von mit Chlor gesättigtem Halbchlorschwefel mit Nordhäuser-Schwefelsäure erhalten.

Rosenstiehl[3]) stellte es durch Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Chlornatrium dar:

$$3SO_3 + 2NaCl = S_2O_5Cl_2 + Na_2SO_4.$$

Nach ihm giebt es mit essigsaurem Natron Chloracetyl und mit

---

[1]) Pogg. Ann., **44**, 291. — [2]) Daselbst, **46**, 167. — [3]) Compt. rend., **53**, 658.

chromsaurem Kali Chromoxychlorid, zu gleicher Zeit aber das Kalisalz der Pyroschwefelsäure wie er durch die Analyse feststellte:

$$K_2CrO_4 + S_2O_5Cl_2 = CrO_2Cl_2 + S_2O_7K_2.$$

Leitet man seine Dämpfe durch ein bis zur schwachen Rothgluth erhitztes Glasrohr, so findet, wie ich gefunden habe, Zersetzung in folgender Weise statt: Während fortwährend Chlor und schweflige Säure entweichen, verdichtet sich in der mit Eis abgekühlten Vorlage Schwefelsäureanhydrid und eine flüssige Schicht, welche durch Destillation in eine unter 100° übergehende Portion und Pyroschwefelsäurechlorid getrennt wurde.

Das unter 100° Siedende war aber auch nur Schwefelsäureanhydrid mit etwas Pyroschwefelsäurechlorid gemengt, wie sich daraus ergab, dass es, als ich einen Strom trockener Kohlensäure durchleitete, fast vollständig erstarrte. Die stattgehabte Spaltung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$S_2O_5Cl_2 = SO_3 + SO_2 + Cl_2.$$

Rose hat nicht erkannt, dass die flüssige Schicht eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid ist; da er sie direct nach der Destillation analysirte, so ist er zu einer sehr complicirten Formel dafür gekommen.

Die Resultate einer Dampfdichtebestimmung, welche ich nach der Methode von Dumas ausführte, sprechen auch für die oben als wahrscheinlich angegebene Spaltung:

Gewicht des Ballons mit trockner Luft gefüllt bei 147° und 758 Mm. 50,513 Grm.

Gewicht des Ballons mit Dampf gefüllt bei 202° und 758,6 Mm. 50,732 Grm.

Capacität des Ballons 249 Cc.
Rückständige Luft 1 Cc.

Aus diesen Zahlen berechnet sich, wenn man die für die Ausdehnung des Glases anzubringende Correction ausser Betracht lässt, eine Dichte von 5,66.

Die theoretische Dichte für $S_2O_5Cl_2$ = 2 Vol. ist 14,89, für $SO_3 + SO_2Cl_2$ = 4 Vol. ist sie 7,44 und für $SO_3 + SO_2 + Cl_2$ = 6 Vol. 4,96. Die gefundene Zahl nähert sich der letzteren, es hat also schon bei 200° eine fast vollständige Zersetzung stattgefunden. Rosenstiehl fand die Dichte zu 7,52 und diese entspricht sehr gut 4 Vol.; er erwähnt indessen nicht, bei welcher Temperatur er die Bestimmung ausgeführt hat, jedenfalls wohl bei einer niedrigeren als ich.

Rose führt nicht weniger als fünf gut übereinstimmende Beobachtungen an, und zwar sind alle in der Nähe von 200° gemacht,

als Mittel aus ihnen berechnet sich 8,96, eine Zahl, welche von meiner sehr abweicht. Der Grund der grossen Verschiedenheit ist mir noch nicht klar geworden, und ich bin einstweilen nicht im Stande, mir Rechenschaft darüber zu geben.

Merkwürdig ist noch das Verhalten des Pyroschwefelsäurechlorids zu Phosphorchlorid. Bei dem Zusammenkommen beider Körper findet eine heftige Einwirkung statt und es entweichen Chlor und schweflige Säure. Waren äquivalente Mengen zusammengebracht und hatte man schliesslich etwas erwärmt, so war das ganze Phosphorchlorid in Lösung gegangen. Bei der Destillation ging nur sehr wenig unter 130° über, die Hauptmenge zwischen 130° bis 140°, zuletzt noch ein Theil zwischen 140° bis 150°.

Da sich in jedem Falle die Bildung von Phosphoroxychlorid erwarten liess, so war es auffallend, dass so wenig in der Nähe seines Siedepunktes überdestillirt war. Durch die Analyse der drei Fractionen stellte sich heraus, dass sie sämmtlich Gemische von Phosphoroxychlorid und Pyroschwefelsäurechlorid waren.

Erste Fraction bis 130°:

0,1655 Grm. gaben 0,409 Grm. $AgCl$ = 61,1 Proc. Cl.

0,4027 Grm. gaben 0,1395 Grm. $BaSO_4$ = 4,75 Proc. S.

0,165 Grm. gaben 0,0777 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 13,15 Proc. P.

Die gefundene Menge Phosphor entspricht einem Gehalt an 65,1 Proc. Phosphoroxychlorid, aber Chlor und Schwefel stimmen unter sich weder auf reines Sulfurylchlorid noch auf Pyroschwefelsäurechlorid, somit ist es wahrscheinlich, dass beide gemengt vorhanden sind.

Die zweite Fraction von 130° bis 140° enthielt noch 20,8 Proc. Phosphoroxychlorid und die dritte 12,5 Proc.

Die Zersetzung lässt sich somit durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = POCl_3 + 2SO_2 + Cl_4.$$

Eigentlich stand zu erwarten, dass Sulfurylchlorid und Phosphoroxychlorid die einzigen Producte sein würden:

$$\begin{cases} SO_2Cl \\ O \\ SO_2Cl \end{cases} + PCl_5 = 2SO_2Cl_2 + POCl_3,$$

aber die Zersetzung scheint gleich weiter gegangen zu sein, und Sulfurylchlorid ist, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Quantität entstanden.

Was die Constitution des Chlorids $S_2O_5Cl_2$ betrifft, so scheint Alles dafür zu sprechen, dass es das Chlorid der Pyro- (sogenannte

Nordhäuser-) Schwefelsäure ist, zu welcher es in derselben Beziehung steht, wie das Schwefelsäurechlorid zu Schwefelsäure:

$$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}, \quad SO_2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}.$$

$$\begin{cases}SO_2OH\\O\\SO_2OH\end{cases}, \quad \begin{cases}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{cases}.$$

Die alte Betrachtungsweise der Nordhäuser-Schwefelsäure als eine blosse Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure wird wohl von nur noch wenigen Chemikern gehegt, dieser Körper vielmehr als eine wahre chemische Verbindung angesehen, da einerseits die Existenz von bestimmten (Kali und Natron) Salzen bewiesen ist, andererseits die Analogie mit gewissen Chrom- und Phosphorverbindungen auf der Hand liegt. Man hat die Reihe:

$$\begin{cases}SO_2OH\\O\\SO_2OH\end{cases}, \begin{cases}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{cases}, \begin{cases}CrO_2OH\\O\\SO_2OH\end{cases}, \begin{cases}CrO_2OH\\O\\CrO_2OH\end{cases}, \begin{cases}CrO_2Cl\\O\\CrO_2OH\end{cases}, \begin{cases}PO(OH)_2\\O\\PO(OH)_2\end{cases}.$$

Die eigenthümliche Stickstoffverbindung, welche eine Rolle bei der Schwefelsäurefabrikation zu spielen scheint, kann auch auf die Pyroschwefelsäure zurückgeführt werden $\begin{cases}SO_2NO_2\\O\\SO_2NO_2\end{cases}$ [1]) und ich hege die Hoffnung, sie aus $CH(NO_2)_3$ oder $C(NO_2)_4$ mittelst Schwefelsäureanhydrid zu erhalten.

Wenn man, wie ich in dieser Abhandlung gethan habe, alle diese Verbindungen als Derivate des sechswerthigen Schwefels betrachtet, so spricht man sich für die Möglichkeit eines Wechsels der Valenz aus, da das Auftreten des Schwefels als zweiwerthiges Element in manchen Verbindungen unzweifelhaft ist. Mir scheint überhaupt die Annahme, dass die Valenzgrösse der Atome eine constante sei, durch eine grosse Anzahl schlagender Thatsachen genügend widerlegt zu sein.

Man hat behauptet [2]), Salmiak könne keine Verbindung des fünfwerthig wirkenden Stickstoffs sein, weil diese Bezeichnung die Annahme in sich schlösse, dass bei der Vereinigung von NH_3 und HCl das Stickstoffatom des ersteren Moleküls Anziehungskräfte auf die Atome des anderen äussere, welche hinreichen, dessen Zusammenhalt zu zerreissen, so dass die einzelnen Atome H und Cl an Stickstoff gebunden werden, wie die bereits vorher ihm angehörenden 3 H.

[1]) Frankland, Chem. Soc. J. [2], 4, 392.
[2]) Wichelhaus, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 259

Dafür, dass eine solche Zerreissung wirklich stattfindet, spricht aber, wie schon von Rathke [1]) durchgeführt worden ist, die Betrachtung eines anderen durchaus ähnlichen Vorganges, nämlich die Vereinigung von Jodäthyl mit Triäthylamin.

Das Triäthylamin verbindet sich unter keiner Bedingung direct mit Alkohol, wohl aber mit Jodäthyl. In der neuen Verbindung lässt sich mittelst Silberoxyd das Jod leicht durch Hydroxyl ersetzen, aber nicht mittelst Kali, und doch vermag Kali bekanntlich sehr leicht das Jodäthyl in Alkohol überzuführen.

Ein ähnliches Beispiel ist das Triäthylsulfinjodid. Wohl gelingt es leicht, Schwefeläthyl mit Jodäthyl zu verbinden, aber nicht mit Alkohol; aus dem Jodid das Oxydhydrat darzustellen, ist dagegen ausnehmend leicht. In diesen beiden Fällen muss also eine Trennung des Jods vom Aethyl angenommen werden.

Dass diese Complexe im Dampfzustande einer Dissociation unterliegen, ist nicht überraschend; aber es entsteht jetzt die Frage: Darf man aus der relativen Raumerfüllung im Gas- oder Dampfzustande einen maassgebenden Schluss ziehen, welches die Valenz der Atome sei, oder nur diejenige Grösse, welche die Elemente in den im Dampfzustande 2 Vol. einnehmenden Verbindungen zeigen, als die wahre Valenz betrachten?

Nach den leider in zu geringer Zahl vorliegenden Versuchen von Deville ist es wahrscheinlich, dass chemische Complexe durch grosse Temperatursteigerung die Tendenz erlangen, sich zu vereinfachen, und zwar desto mehr, je höher die Temperatur steigt.

Die bekannten Versuche von Berthelot beweisen für die Kohlenstoffreihe die Existenz solcher Beziehungen zwischen Temperatur und der stattfindenden Zersetzung. Nach ihm [2]) lassen alle Dämpfe organischer Verbindungen und alle Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung elektrischer Funken Acetylen entstehen. Dieses beweist aber weiter nichts als die Vereinfachung des Complexes.

Natürlich treten Zwischenverbindungen auf, welche auch in einzelnen Fällen constatirt sind [3]), z. B.:

$$\underbrace{C_8H_{10}}_{\text{Aethylbenzol}} = \underbrace{C_8H_8}_{\text{Stryrolen}} + H_2$$

$$2\,C_8H_{10} = 2\,C_7H_8 + C_2H_2 + H_2.$$
$$2\,C_7H_8 = 2\,C_6H_6 + C_2H_2 + H_2.$$
$$2\,C_2H_6 = 2\,CH_4 + C_2H_2 + H_2.$$

[1]) Rathke, Ber. Berl. Chem. Ges., **2**, 705. — [2]) Ann. Chem. Pharm., **150**, 160. — [3]) Ann. Chem. Pharm., **149**, 339.

Bei Grubengas tritt wahrscheinlich zuerst Spaltung in CH_2 und H_2 ein, da aber das CH_2 für sich nicht existenzfähig scheint, so tritt es mit CH_2 zu Aethylen zusammen, welches seinerseits erst in Acetylen und Wasserstoff und schliesslich in Kohle und Wasserstoff zerfällt.

Jedenfalls bleibt noch eine grosse Reihe von Versuchen nach dieser, wie mir scheint, höchst wichtigen Richtung anzustellen.

Möglicher Weise werden dieselben ergeben, dass die Affinitäten jedes mehrwerthig wirkenden Elements schrittweise unthätig, latent werden, bis schliesslich alle einzelnen Atome, welche vorhin die Verbindung ausmachten, neben einander im freien Zustande existiren, wie Berthelot dieses bei der Zersetzung des Grubengases gezeigt hat. Aus seinen Versuchen ergiebt sich nämlich, dass bei dem Acte der Verbrennung sowohl, wie bei dem Acte der elektrischen Entladung Kohlenstoffdampf, Acetylen und Wasserstoff getrennt neben einander existiren.

Statt des Satzes [1]: „Als unabhängig von den Aggregatzuständen ergiebt sich nur eine einzige constante Valenz der Atome," würde es dann lauten müssen:

„Die Valenz der Atome ist eine veränderliche, von der Temperatur abhängige Grösse und jedem Elemente kommt innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen eine bestimmte Valenz zu."

[1]) Wichelhaus a. a. O., 260.

L.

Directe Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak [1]).

Von A. Basaroff.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 283; 1870.)

Nachdem der Harnstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd und Kohlensäureäther erhalten worden war, blieb es interessant zu untersuchen, ob er nicht auch direct aus Kohlensäure und Ammoniak dargestellt werden könnte. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe unternahm ich es, diese Aufgabe zu lösen. Da das carbaminsaure Ammon durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak entsteht und sich von Harnstoff nur durch einen Mehrgehalt von H_2O unterscheidet, so musste mein Ziel sein, demselben dieses Molekül Wasser zu entziehen.

Das carbaminsaure Ammon stellte ich dar durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak (beide gut getrocknet) in eine dreihalsige Woulff'sche Flasche, die zur Hälfte mit absolutem Alkohol gefüllt war. Nach kurzer Zeit fängt die Bildung von carbaminsaurem Ammon an, und bald scheiden sich solche Massen von den kleinen glänzenden Krystallen ab, dass die Zuleitungsröhren sich verstopfen. Daher müssen letztere eine †förmige Gestalt haben, so dass die in die Flüssigkeit eintauchende weitere verticale Röhre, an welche seitlich die beiden Einleitungsröhren angeschmolzen sind, von oben nach Wegnahme des Korkes mit einem dünnen Glasstab von Zeit zu Zeit durchgestossen werden kann. Die Woulff'sche Flasche muss in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt werden, weil der Alkohol sich nach einiger Zeit sehr stark erwärmt. Wenn sich eine hinlängliche Menge von carbaminsaurem Ammon gebildet hat, bringt man die Krystalle mit dem Alkohol direct aus der Woulff'schen Flasche in Glasröhren, schmilzt zu und erhitzt kurze Zeit auf 100 bis 110°. Lässt man dann langsam erkalten, so krystallisirt das carbaminsaure

[1]) Diese Untersuchung ist im Winter 1868 bis 1869 ausgeführt. Kurze vorläufige Mittheilungen über das Ergebniss derselben finden sich in den Ann. Chem. Pharm., **146**, 142 und im Chem. Soc. J. [2], **6**, 194.

Ammon in grossen dünnen Blättchen aus. Man nimmt die Krystalle heraus, presst schnell zwischen Fliesspapier ab und trocknet sie vollends über Aetzkali. Auf diese Weise kann man das carbaminsaure Ammon leicht trocken und vollkommen rein erhalten, was H. Rose (Pogg. Ann. 46) nicht gelingen wollte, und mir anfangs auch nicht gelang, wenn ich nämlich die Krystalle direct aus der Woulff'schen Flasche nahm, auspresste und über Chlorcalcium trocknete. Sie blieben feucht und gingen nach und nach vollständig in zweifach kohlensaures Ammon über. Daraus erklärt sich der etwas zu geringe Wasserstoffgehalt bei der Analyse einer möglichst kurze Zeit über Chlorcalcium getrockneten Portion.

0,1778 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt und ergaben 0,0980 Grm. Kohlensäure und 0,1152 Grm. Wasser.

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Daraus in Proc.	15,29	7,20
Berechnet	15,38	7,70

Die Stickstoffbestimmung wurde mit einer über Aetzkali getrockneten Portion ausgeführt.

0,1580 Grm. wurden in Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure verdampft, wieder gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Es resultirten 0,9140 Grm. Platindoppelsalz.

	Stickstoff
Daraus in Proc.	36,31
Berechnet	35,89

Um nun dem carbaminsauren Ammon 1 Molekül Wasser zu entziehen, erhitzte ich dasselbe mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren, aber, obwohl ich die verschiedensten Temperaturen und die verschiedensten Mischungsverhältnisse von Substanz und Flüssigkeit versuchte, konnte ich doch nur in wenigen Röhren Spuren von Harnstoff nachweisen. Meistens enthielten dieselben unverändertes carbaminsaures Ammon, welches in schönen Blättern auskrystallisirte. Ich wandte auch, statt Alkohol, andere wasserentziehende Mittel an, aber mit keinem besseren Erfolg.

Endlich versuchte ich noch das carbaminsaure Ammon trocken und für sich allein zu erhitzen: — dies gab mir denn das gewünschte Resultat. Nachdem das carbaminsaure Ammon in zugeschmolzener Röhre mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt war, hinterliess der hernach in Wasser gelöste Röhreninhalt beim Verdampfen eine beträchtliche Menge Harnstoff, an seiner Krystallform, sowie an der seiner oxalsauren und salpetersauren Salze deutlich erkennbar.

Es lag der Gedanke nahe, das Verhalten auch des kohlensauren Ammons unter denselben Umständen zu untersuchen. Ich nahm das

gewöhnliche $1^1/_2$ fach kohlensaure Ammon des Handels, und erhitzte es, ganz wie das carbaminsaure Ammon, in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf ca. 130°. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Gas, auch war die Masse merklich feucht. Ich löste dieselbe in Wasser und dampfte mehrmals damit ein, um das unveränderte kohlensaure Ammon vollständig zu verjagen. Der Rückstand war reiner Harnstoff, wie folgende Analysen zeigen.

0,1380 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt und ergaben 0,1010 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Daraus in Proc.	19,96	7,16
Berechnet	20,00	6,66

Der Stickstoff wurde volumetrisch nach der Methode von Dumas bestimmt. Aus 0,1655 Grm. Substanz wurden erhalten 68,5 Cc. Stickstoff. Die Temperatur beim Ablesen war 2,0°, der Barometerstand 757,0 Mm. Auf 0° und 760 Mm. reducirt, ergiebt sich ein Gasvolumen von 61,5 Cc.

	Stickstoff
Daraus in Proc.	46,69
Berechnet	46,66

Nun bleibt fraglich, ob der Harnstoff wirklich aus kohlensaurem Ammon, oder, wenn das $1^1/_2$ fach kohlensaure Ammon ein Gemenge oder eine Verbindung von 2 fach kohlensaurem mit carbaminsaurem Ammon ist (schon H Rose betrachtete es als eine Verbindung von 2 fach kohlensaurem mit wasserfreiem kohlensauren Ammon), ob es aus letzterem entstanden ist. Zur Unterscheidung dieser Frage musste zuerst ermittelt werden, ob das $1^1/_2$ fach kohlensaure Ammon wirklich carbaminsaures Ammon enthält oder nicht. Ich versuchte diese Frage zu lösen, konnte jedoch zu keinem entscheidenden Resultate gelangen.

Bekanntlich erzeugt Chlorcalcium in einer frisch bereiteten Lösung von carbaminsaurem Ammon anfangs keinen Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit, schneller beim Kochen. Eine Lösung von kohlensaurem Ammon hingegen giebt mit Chlorcalcium sogleich eine Fällung von kohlensaurem Kalk. Man könnte glauben, dass sich darauf eine Trennungsmethode gründen liesse. Doch geht das nicht. Wenn man nämlich einer wässerigen Lösung von $1^1/_2$ fach kohlensaurem Ammon einen Ueberschuss einer mit Ammoniak versetzten Chlorcalciumlösung zusetzt und schnell abfiltrirt, so entsteht wirklich im Filtrat beim Kochen ein ziemlich bedeutender Niederschlag. Dies scheint zu beweisen, dass im $1^1/_2$ fach kohlensauren Ammon carbaminsaures enthalten ist. Wenn man jedoch eine Lösung von $1^1/_2$fach kohlensaurem Ammon längere Zeit mit Ammoniak

kocht und dann mit Chlorcalcium fällt, so entsteht im Filtrat beim Kochen ebenfalls ein Niederschlag, obgleich sicher kein carbaminsaures Ammon mehr in der Lösung war. Dieses erklärt sich daraus, dass, wenn man in der Kälte fällt und schnell abfiltrirt, immer ein Theil des kohlensauren Kalks in das Filtrat übergeht, theilweise als 2fach kohlensaurer Kalk, theilweise gelöst in Chlorammonium. Auf diese Weise kann man also das carbaminsaure Ammon im $1^1/_2$fach kohlensauren Ammon nicht nachweisen. Ich versuchte noch die beiden Salze, wenn sie wirklich vorhanden sind, durch Umkrystallisiren zu trennen. Zu dem Zwecke schloss ich das $1^1/_2$fache kohlensaure Ammon, ganz wie früher das carbaminsaure Salz, mit Alkohol in eine Röhre ein und erhitzte kurze Zeit etwas über 100°. Nach dem Erkalten fanden sich in der Röhre sehr schöne büschelförmig vereinigte Prismen, welche durchaus keine Aehnlichkeit hatten mit den grossblätterigen Krystallen des carbaminsauren Ammons. Auch waren die Krystalle vollkommen gleichartig. Dies scheint gegen die Annahme zu sprechen, dass das $1^1/_2$fach kohlensaure Ammon aus zwei verschiedenen Salzen zusammengesetzt ist. Die Analyse wurde mit krystallinischen Stücken ausgeführt, von denen die verwitterte Rinde abgekratzt war.

0,3050 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt und ergaben 0,1700 Grm. Kohlensäure und 0,2080 Grm. Wasserstoff.

	Kohlensäure	Wasserstoff
Daraus in Proc.	55 73	7,57

0,1960 Grm. wurden nach der Kolbe'schen Methode in einem Kölbchen mit Schwefelsäure zersetzt und die Kohlensaure in einen Kaliapparat geleitet. Es wurden erhalten 0,1085 Grm. Kohlensäure.

	Kohlensäure
Daraus in Proc.	55,35

0,3780 Grm. auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,2075 Grm. Kohlensäure.

	Kohlensäure
Daraus in Proc.	55,19

0,2610 Grm. wurden mit Salzsäure verdampft, wieder gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Erhalten wurden 1,0760 Grm. Platindoppelsalz.

	Stickstoff
Daraus in Proc.	25,88

0,2540 Grm. wurden nach Varrentrapp und Will mit Natronkalk geglüht und die erhaltene Chlorammoniumlösung mit Platinchlorid gefällt. Es wurden erhalten 0,9790 Grm. Platindoppelsalz.

	Stickstoff
Daraus in Proc.	24,20

Diese procentische Zusammensetzung liegt in der Mitte zwischen der Zusammensetzung des 2fach kohlensauren und des carbamin-

sauren Ammons, wie folgende Zusammenstellung der für die beiden berechneten Procente und des Mittels aus den eben angeführten Analysen des $1^1/_2$fach kohlensauren Ammons zeigt.

	Carbamins. Ammon	$1^1/_2$fach kohlens. Ammon	2fach kohlens. Ammon
CO_2	56,39	55,42	55,66
C	15,38	15,11	15,18
H	7,70	7,57	6,33
N	35,89	25,04	17,72

LI.

Ueber einige Abkömmlinge des Cyanamids.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 288; 1870.)

Die Bildungsweise und das chemische Verhalten des Cyanamids machen es unzweifelhaft, dass dieser Körper ein Ammoniak ist, worin ein Atom Cyan ein Atom Wasserstoff vertritt, und es dürfte gegenwärtig nur wenige Chemiker geben, welche diese Annahme nicht theilen. Wir drücken jene Vorstellung durch die chemische Formel:

$\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ aus. — Nicht so stimmen die Ansichten derselben darin überein, wie die mancherlei Derivate des Cyanamids rationell zusammengesetzt sind; und wie ich früher die Hypothese bekämpft habe, dass der Harnstoff ein Diamid von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ sei [1]), so kann ich mich wiederum nicht mit den Ansichten befreunden, welche ich an manchen Orten über die Constitution des sog. Dicyandiamids, des Dicyandiamidins, der Dicyansäure u. a. m.

[1]) Zeitschr. Chem. 1867, 50.

ausgesprochen finde. Für die dem Cyanamid isomere Verbindung, in welche jenes sich umsetzt, wenn man seine wässerige Lösung mit etwas Ammoniak bei gelinder Wärme stehen lässt [1]), hat Strecker in der vierten Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie (1863) die Formel: $\left.\begin{matrix}Cy_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ aufgestellt, welche besagt, dass jene Verbindung zur Classe der Diamide gehöre. Ein Diamid aber oder Diamin mit sechs einwerthigen Radicalen, welche darin mit zwei Atomen Stickstoff zu einem Molekül verbunden gedacht werden, erachte ich principiell für unmöglich. Ebenso unwahrscheinlich ist mir die Ansicht von Butlerow [2]), wenn die von demselben aufgestellte Formel $\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ ausdrücken soll, dass das Doppelatom Cyan C_2N_2 als zweiwerthiges Radical fungire.

In der fünften Auflage seines Lehrbuchs (1867) S. 637 giebt Strecker für das Dicyandiamid und Dicyandiamidin, welches letztere nach Haag [3]) aus jenem durch Behandlung mit verdünnten Säuren entsteht, Constitutionsformeln oder Schema, wie er es nennt, womit einen chemischen Gedanken zu verbinden mir gradezu unmöglich ist. Strecker spricht sich darüber mit folgenden Worten aus:

„Das Dicyandiamid enthält wahrscheinlich die zwei Atome Kohlenstoff nicht unter sich verbunden, sondern 4 NH mit 2 Atomen Kohlenstoff vereinigt. Auch bei dieser Annahme ist es noch fraglich, ob jedes Atom Kohlenstoff mit je NH durch eine Affinität gebunden, oder ob jedes Kohlenstoffatom nur mit je 3 NH direct vereinigt ist, wie folgendes Schema es zeigt:

$$C(NH)<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C(NH).“$$

„Bei letzterer Annahme gelangt man zu folgender Constitutionsformel für das Dicyandiamidin (in seinen Salzen):

$$(CO)<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}-C<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}.“$$

Wenn ich zuvor gesagt habe, solche Formeln, wie die vorstehenden, seien mir unverständlich, so führe ich zu meiner Entschuldigung, falls es derselben bedarf, den einen Umstand an, dass sich jene Formeln nicht in Worte übersetzen lassen, die uns einen chemischen Begriff und eine Definition von Dicyandiamid und Dicyandiamidin geben.

[1]) Haag, Ann. Chem. Pharm. **122**, 22.
[2]) Dessen Lehrbuch der organischen Chem., S. 612.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 25.

Sehen wir, welcher Gedanke oder welche Gedanken in Strecker's Constitutionsformel des Dicyandiamidins ausgesprochen liegen, und wie sich jene in Worte fassen lassen, wenn wir dieselbe zu übersetzen versuchen. Die einfachste Uebersetzung dürfte folgende sein:

Das Dicyandiamidin ist eine chemische Verbindung zunächst von 1 Atom Kohlenstoff mit 1 Atom Sauerstoff. Hiermit sind weiter verbunden 1 Atom Amid und 1 Atom Imid. Mit diesem Imid steht in fernerer Bindung 1 Atom Kohlenstoff, womit schliesslich noch einmal ein zweites Atom Imid und ausserdem 1 Atom Amid vereinigt sind.

Ich frage, ist das eine chemische Definition? und giebt uns jene Beschreibung von den Bindungsverhältnissen der elementaren Bestandtheile des Dicyandiamidins eine halbwegs klare Vorstellung von der chemischen Constitution dieser Substanz?

Ich stelle das entschieden in Abrede. Jene Schema haben, wie einst die Formeln der seligen Typentheorie einen gelehrten Anstrich und imponiren dadurch leicht den unerfahrenern jüngeren Chemikern. Wie vor nicht langer Zeit angehende Chemiker, welche, noch arm an chemischen Kenntnissen und Erfahrungen, sich mit der Art des Formulirens nach typischem Principe vertraut gemacht hatten, sich für befähigt hielten, über die schwierigsten Fragen unserer Wissenschaft abzuurtheilen, so machen wir auch jetzt wieder die gleiche Erfahrung. Ich kenne nicht Wenige, welche sich für Chemiker halten, weil sie gelernt haben, die Atome der constituirenden Elemente einer Verbindung in schöngeistiger Weise so zusammen zu binden, dass keine Affinität ungesättigt übrig bleibt.

Sie glauben den wissenschaftlichen Kern der Nuss erfasst zu haben, wenn es ihnen gelungen ist, mit einem leicht zu handhabenden Mechanismus die grüne äussere Umkleidung derselben zu entfernen und das darin Eingeschlossene blosszulegen; sie übersehen dabei, dass eine viel härtere Schale noch zu durchdringen übrig bleibt, um zum Kern der Sache zu gelangen.

Jene und ähnliche Schema, welche Constitutionsformeln sein sollen, sind, weit entfernt, wirkliche chemische Gedanken auszusprechen, in Wirklichkeit nichts weiter als Subtractionsexempel, wovon man sich durch eine Analyse derselben leicht überzeugen kann.

In der von Strecker für das Dicyandiamidin proponirten sog. Constitutionsformel ist C das Symbol eines vierwerthigen, N das Symbol eines dreiwerthigen, H das Symbol eines einwerthigen Elements. Substituiren wir in jener Constitutionsformel C durch die Zahl 4, N durch 3 und H durch 1, so resultirt folgendes Exempel:

$$CO \lt {NH_2 \atop NH} - C \lt {NH_2 \atop NH} =$$

$$(4-2)\left\{ {-(3-2) \atop -(3-1)} \right. - 4 \left\{ {-(3-2) \atop -(3-1)} \right. =$$

$$2\left\{ {-1 \atop -2} \right. - 4 \left\{ {-1 \atop -2} \right. =$$

$$2\left\{ {-1 \atop -2} \right. - 4 - 3 =$$

$$2\left\{ {-1 \atop -2} \right. - 1 =$$

$$2\left\{ {-1 \atop -1} \right. =$$

$$2 - 2 = 0.$$

Der geistige Inhalt jener Constitutionsformel reducirt sich also auf das bekannte Resultat des Rechenexempels, dass 2 minus 2 gleich Null ist.

Es ist doch gewiss nicht die Aufgabe der theoretischen Chemie und nicht der Zweck chemischer Formeln, von den Elementarlehren der Arithmetik eine solche neue Anwendung zu machen.

Dass gegenwärtig manche Chemiker in jene falsche Bahn eingelenkt haben, und bei Untersuchungen über die chemische Constitution der Verbindungen den Kern der Frage übersehend oder bei Seite schiebend, sich an der leicht fassbaren Aussenfläche halten, zufrieden, durch Rechnung auf dem Papiere die elementaren Bestandtheile so gruppirt und kettenförmig an einander gebunden zu haben, dass keine Valenz ungesättigt bleibt, erklärt sich bei Einzelnen daraus, dass es umfassender chemischer Kenntnisse und eines reifen Urtheils nicht bedarf, um Bindungsschema zu machen, welche für Constitutionsformeln gehalten werden. Die Hauptursache aber ist die irrige Vorstellung, ich möchte sagen der zur Mode gewordene Wahn, dass die chemischen Verbindungen Ketten (offenen oder geschlossenen) gleichen, deren gleichnamige Glieder (die gleichnamigen, gleichwerthigen elementaren Atome) unter sich von gleicher Bedeutung sind, denselben Rang besitzen.

Wenn überhaupt eine Vergleichung zulässig ist, so möchte ich eine chemische Verbindung jeglicher Art eher mit einem Organismus vergleichen, wo sämmtliche Glieder einem Haupte untergeord-

net sind, etwa einem gegliederten Militärkörper, der aus Befehlenden und Untergebenen besteht. In einem Regiment Soldaten stehen nicht nur die Gemeinen im Range niedriger als die befehligenden Officiere, sondern auch diese haben unter sich verschiedenen Rang. Obgleich jeder der letzteren an und für sich die Befähigung hat oder erwirbt, ein Regiment zu befehligen, kann doch zumeist nur e i n e r Höchstcommandirender sein, und die Anderen müssen im Dienste sich ihm unterordnen.

Denken wir uns eine aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehende Gruppe oder Truppe, worin die Wasserstoffatome die Gemeinen, die Kohlenstoffatome die Officiere vorstellen, von welchen letzteren der im Range am niedrigsten Stehende drei Gemeine commandirt; denken wir uns ferner, ein solches aus drei Gemeinen und einem Officier bestehendes Commando bilde für sich ein einheitliches Glied (erster Ordnung), und könne jederzeit und überall zur Verstärkung der Truppe an Stelle je eines Gemeinen, diesen substituirend, eingeschoben werden, stellen wir uns ferner vor, dass durch eine solche Substituirung ein zusammengesetzteres Glied höherer Ordnung entsteht, und dass dieses gleich dem Gliede erster Ordnung wiederum befähigt sei, unter dem Befehl eines im Range noch höher stehenden Officiers in dieser Truppe an Stelle von Gemeinen eingeschoben zu werden u. s. f., und dass endlich der oder die Höchstcommandirenden vor den untergebenen Officieren noch das Eine voraus haben, dass sie nicht wie diese, drei Glieder verschiedener Ordnung, sondern deren stets je v i e r befehligen.

Diese Organisation giebt ein ungefähres Bild von der chemischen Constitution der dem Grubengase homologen Kohlenwasserstoffe. Im Grubengase $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ selbst ist das vorhandene eine Kohlenstoffatom das Oberhaupt von vier Wasserstoffatomen. In dem secundären Grubengase mit zwei Kohlenstoffatomen $\left.\begin{matrix}(H_3C)'\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}$, oder der analog constituirten Verbindung: $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}(H_3C)\\H_2\end{matrix}\right\}C\right)'\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}$ mit drei Kohlenstoffatomen, wo das Haupt zur symbolischen Unterscheidung von den anderen im Range tiefer stehenden Kohlenstoffatomen durch fette Schrift markirt ist, finden sich zwei Wasserstoffatome durch

ebenso viele mehr oder weniger zusammengesetzte (jenen gleichwerthige) Glieder substituirt.

Ganz ähnlich verhält es sich mit solchen Verbindungen, welche den dreiwerthigen Stickstoff als Haupt besitzen. Tritt in die Formation des Ammoniaks $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ das aus 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff bestehende Glied in gleicher Weise substituirend ein, wie wir eben beim Grubengas statuirt haben, so resultirt das Methylamin $\left.\begin{matrix}(H_3C)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, worin das Kohlenstoffatom dem dominirenden Stickstoffatom gegenüber eine untergeordnete Stellung hat. Das Gleiche gilt von dem zweiten Stickstoffatom im Cyanamid: $\left.\begin{matrix}(\overset{''}{C}N)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Nur das eine Stickstoffatom, welches das Haupt der Verbindung ist, befehligt drei Einheiten, das andere Stickstoffatom niederen Ranges bloss zwei, welche in jenem Cyan durch den zweiwerthigen Kohlenstoff repräsentirt sind, der hier von gleichem untergeordneten Range ist, wie die zwei Wasserstoffatome im Amid.

Ich könnte jene Vergleiche noch weiter ausführen, glaube aber, dass das Gesagte genügt, um meine Ansicht von der Constitution der chemischen Verbindungen zu verdeutlichen.

Ich erachte die Vergleichung derselben mit einer Kette hauptsächlich deshalb für irrthümlich und unstatthaft, weil eine Kette bloss aus Gliedern zusammengefügt ist und keinen Kopf hat, von dem die Glieder abhängig sind, oder um welchen sich die Glieder gruppiren.

Jede chemische Verbindung besitzt, was auch schon Berzelius als selbstverständlich annahm, ein dominirendes Haupt (Stammradical), welches die Glieder beherrscht, und auch die Glieder, wie die gleichnamigen Theile derselben, haben unter sich nicht immer gleichen Rang noch gleiche Functionen.

Dicyandiamid und Dicyandiamidin. — Wenn ich nach obigen Erörterungen es unternehme, für das Dicyandiamid und Dicyandiamidin chemische Formeln aufzustellen, welche übersichtlich, leicht fasslich und kurze symbolische Ausdrücke präciser chemischer Gedanken sind, so will ich damit nicht sagen, dass meine Hypothese die unfehlbar richtige sei, sondern zeigen, dass die in Rede stehen-

den Verbindungen einer anderen viel einfacheren Interpretation fähig sind, als sie durch die Bindungsschema erhalten.

Ich betrachte das Cyanamid als Ammoniak, welches eins seiner drei (typischen) Wasserstoffatome durch 1 Atom Cyan substituirt enthält. Durch metamere Umsetzung seiner Bestandtheile kann aus Cyanamid (einem primären Ammoniak) ein secundäres Ammoniak hervorgehen, worin zwei typische Wasserstoffatome substituirt sind, das eine durch Cyan, und das andere durch cyanirtes Ammonium $\left.\begin{matrix}CN\\H_3\end{matrix}\right\}N$.

Dieser Auffassung gemäss definire ich den Dicyandiamid genannten Körper (welcher meines Dafürhaltens in Wirklichkeit kein Diamid ist) mit folgenden Worten:

Das Dicyandiamid ist ein secundäres Ammoniak und zwar ein Monoamin, welches eins seiner drei typischen Wasserstoffatome durch Cyan und das zweite durch Cyanammonium substituirt enthält, oder wenn man will, noch kürzer so: das Dicyandiamid ist Cyanamid, worin ein Atom Cyanammonium die Stelle von einem Atom Wasserstoff einnimmt.

Die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix}CN\\ \left.\begin{matrix}CN\\H_3\end{matrix}\right\}N\\ H\end{matrix}\right\}N$$

leiht dieser Vorstellung einen einfachen symbolischen Ausdruck.

Jene metamere Umsetzung des Cyanamids hat zugleich eine Aenderung der Sättigungscapacität eines der Stickstoffatome im Gefolge. Im Cyanamid $\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}$ sind beide Stickstoffatome dreiwerthig, beim Uebergange desselben in Dicyandiamid wird ein Stickstoffatom, nämlich das des cyanirten Ammoniums, fünfwerthig.

Die Umwandlung des Dicyandiamids in Dicyandiamidin ist leicht zu verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, wie leicht das Cyan des Cyanamids bei Behandlung des letzteren mit verdünnten Säuren unter Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Wasser in das Carbaminsäureradical übergeht. Folgende Gleichungen mögen das veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyanamid}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH_2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Harnstoff}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CN \\ \left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dicyandiamid}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} COH_2N \\ \left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dicyandiamin}}$$

In Worten ausgedrückt, ist Dicyandiamidin ein secundäres Ammoniak, welches 1 Atom Wasserstoff durch das Carbaminsäureradical und ein zweites durch Cyanammonium vertreten enthält; oder noch kürzer, es ist ein substituirter Harnstoff mit 1 Atom Cyanammonium an Stelle von 1 Atom Wasserstoff.

Cyanharnstoff. — Poensgen[1]) hat gezeigt, dass man aus Harnstoff durch Behandlung mit Jodcyan Cyanharnstoff erhält. Dieser Process kann, wenn der Harnstoff nach der Formel $\left.\begin{matrix} COH_2N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ zusammengesetzt ist, auf zweierlei Weise verlaufen, nämlich im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} COH_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff}} + CNJ = \underbrace{\left.\begin{matrix} COH_2N \\ CN \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyanharnstoff}} + HJ$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} COH_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff}} + CNJ = \underbrace{\left.\begin{matrix} CO(H,CN)N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyanharnstoff}} + HJ$$

Im ersten Falle wird eines der beiden typischen Wasserstoffatome des Harnstoffs substituirt gedacht, im zweiten Falle eines der beiden Wasserstoffatome des Carbaminsäureradicals des Harnstoffs.

Ich bin geneigt zu glauben, dass jenes Product der Einwirkung von Jodcyan auf Harnstoff die letztere Zusammensetzung hat und das Cyan im Carbaminsäureradical besitzt.

$$\text{Cyanharnstoff} = \left.\begin{matrix} CO(H,CN)N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Poensgen giebt an, dass dieser Cyanharnstoff durch Barythydrat, wenn man beide in einem verschlossenen Rohr auf 130 bis 140° erhitzt, kohlensauren Baryt, Ammoniak und das Barytsalz einer Säure von der Zusammensetzung $C_2N_2H_2O_2$ liefert. Das Barytsalz selbst fand er nach der Formel: $C_2N_2HBaO_2$ zusammengesetzt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 339 ff.

Er spricht sich über diese interessante Säure nicht weiter aus. Ich glaube, dass die Kohlensäure, welche sich zugleich mit dem Barytsalz jener Säure erzeugte, das Product einer secundären Zersetzung ist, und dass der Process ganz einfach im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CO(H,CN)N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyanharntsoff}} + BaOH = \underbrace{\left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N, COOBa}_{\text{Cyamidokohlensaurer Baryt}} + H_3N$$

Der Cyanharnstoff erleidet demnach durch Kochen mit Barythydrat ganz die nämliche Veränderung, wie der Harnstoff selbst, denn ich erachte es als zweifellos, dass die primären Zersetzungsproducte des Harnstoffs Ammoniak und Carbaminsäure sind, welche letztere in Folge ihrer geringen Stabilität gleich weiter in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.

Diese neue Säure würde als Carbaminsäure zu betrachten sein, worin an Stelle des Amids, Cyamid: $\left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cyanamid minus 1 H) getreten ist, und sich vor letzterer durch grössere Beständigkeit auszeichnen, ähnlich wie die Anilido-Kohlensäure (Carbanilidsäure) im Gegensatz zur Carbaminsäure sehr beständig ist.

Dicyansäure. — Durch Behandlung von Cyanharnstoff mit salpetriger Säure entsteht nach Poensgen Dicyansäure, welche er sich nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_2N_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ zusammengesetzt denkt. Ich bin der Meinung, dass diese Betrachtungsweise für die Dicyansäure eben so wenig zulässig ist, wie für die Cyansäure, und hege die Vermuthung, dass die Dicyansäure identisch ist mit der eben besprochenen Cyamido-Kohlensäure $\left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} N, COOH$.

Jener Zersetzungsprocess wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CO(H,CN)N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyanharnstoff}} + NO_2H = \underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ CN \end{matrix}\right\} N, COOH}_{\text{Cyamidokohlensäure (Dicyansäure)}} + N_2 + H_2O$$

Dass die Dicyansäure nicht, wie Poensgen meint, eine zweibasische, sondern eine einbasische Säure ist, halte ich für unzweifelhaft; Poensgen's Untersuchung (l. c.) selbst giebt davon überzeugende Beweise.

Amidodicyansäure. Unter diesem Namen beschreibt **Hallwachs**[1]) eine mit obigem Cyanharnstoff isomere Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_2H_3N_3O$. Dieselbe bildet sich nach ihm einmal durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Cyansäure (resp. cyansaurem Kali) und sodann durch Zersetzen des Dicyandiamids mit heissem Barytwasser.

Wenn man die Bildung der Harnstoffe aus einem Ammoniak und einer Cyansäureverbindung, wie ich in der Zeitschr. Chem. 1867, 51, dargelegt habe, als einen Substitutionsprocess auffasst, welcher immer so verläuft, dass die Cyansäureverbindung mit einem der typischen Wasserstoffatome des Ammoniaks sich vereinigend, dieses Wasserstoffatom im Ammoniak substituirt [2]), wie folgende Gleichungen aussprechen:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH_2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Harnstoff}}$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH_2N\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylharnstoff}}$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \underbrace{\left.\begin{matrix}CO(H,CH_3)N\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Isomethylharnstoff}}$$

so kann man nicht im Zweifel sein, wie man die Vereinigung von Cyansäure mit Cyanamid zu der sogenannten Amidodicyansäure zu interpretiren hat. Dieselbe wird, da ja das Cyanamid eben so wie Methylamin ein Ammoniak ist, voraussichtlich im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH_2N\\CN\\H\end{matrix}\right\}N}_{\substack{\text{Amidocyansäure}\\\text{(Cyanharnstoff)}}}$$

Dass dieser Cyanharnstoff saure Eigenschaften hat, während der aus Jodcyan und Harnstoff gebildete Cyanharnstoff ein indifferenter

[1]) Ann. Chem. Pharm., **153**, 293 ff.

[2]) Die tertiären Ammoniake, welche keinen typischen Wasserstoff mehr besitzen, können deshalb mit Cyansäure keinen Harnstoff geben.

Körper ist, kann nicht befremden, da in diesen beiden Verbindungen das Cyan verschiedene Functionen hat.

Die sogenannten basischen Eigenschaften des Ammoniaks gehen nahezu auf Null herab, wenn ein einfaches Säureradical an Stelle von 1 At. Wasserstoff eintritt; das Ammoniak gewinnt seinen basischen Charakter in geringem Grade wieder, wenn die Substitution durch ein amidirtes Säureradical z. B. das Carbaminsäureradical geschieht; die schwach basischen Eigenschaften des resultirenden Harnstoffs werden aber wieder zum Verschwinden gebracht, wenn sein Carbaminsäureradical ein sogenanntes negatives Radical z. B. Cyan an Stelle von 1 At. Wasserstoff in sich aufnimmt.

Es liegt auf der Hand, dass das Cyan in dieser untergeordneteren Stellung, nämlich im Innern eines den typischen Wasserstoff des Ammoniaks substituirenden zusammengesetzten Radicals eine untergeordnetere Rolle spielt, und dass sein Einfluss auf den Charakter der Verbindung hier geringer ist, als wenn das Cyan eins der typischen Ammoniak-Wasserstoffatome selbst vertritt. Und so ist, meine ich, leicht zu verstehen, dass der Harnstoff, welcher eins seiner typischen Wasserstoffatome durch Chlor oder Cyan substituirt enthält, saure Eigenschaften annimmt, wie sie sich in dem von Hallwachs Amidodicyansäure genannten cyanirten Harnstoff finden.

Die von Hallwachs beobachtete andere Bildungsweise dieses Cyanharnstoffs, nämlich durch Zersetzung des Dicyandiamids mit Barytwasser, ist nicht minder leicht mit obiger Auffassung in Einklang zu bringen, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CN \\ \left.\begin{array}{r} CN \\ H_3 \end{array}\right\} N \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Dicyandiamid}} + H_2O = H_3N + \underbrace{\left.\begin{array}{r} CN \\ COH_2N \\ H \end{array}\right\} N}_{\substack{\text{Cyanharnstoff} \\ \text{(saurer)}}}$$

Ich vermuthe, dass dieser Cyanharnstoff durch geeignete Behandlung mit Säuren unter Aufnahme der Elemente von Wasser in Biuret übergeht:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C\,N \\ COH_2N \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Cyanharnstoff}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{array}{r} COH_2N \\ COH_2N \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Biuret}}$$

Ich wiederhole, dass ich weit entfernt bin, die Hypothesen, welche ich in Vorstehendem über die chemische Constitution der verschiedenen Abkömmlinge des Cyanamids ausgesprochen und zu begründen gesucht, für unbedingt richtig zu halten.

Ich habe damit hauptsächlich beweisen wollen, dass es, um die chemische Constitution aller dieser Körper zu interpretiren, nicht nöthig ist, zu den ungeheuerlichen Structurformeln und den chemischen Bildern der Ketten- und Bindungstheorie (par excellence) unsere Zuflucht zu nehmen, sondern dass, wie überhaupt alle organische Verbindungen sich auf die Verbindungsverhältnisse der unorganischen Chemie vergleichend zurückführen lassen, alle so auch jene der einfachsten Interpretation fähig sind.

In welchem Grade die Bindungstheorie das chemische Auge verschleiert und ihm die Erkenntniss der einfachsten Zusammensetzungsverhältnisse entzieht, beweisen mir in eclatanter Weise die Schlussbetrachtungen, welche Hallwachs seiner ihrem thatsächlichen Inhalte nach vortrefflichen Untersuchung über die Amidodicyansäure (l. c. S. 308) anfügt, denen ich fast Wort für Wort widersprechen muss. Ich gebe hier eine Zusammenstellung der Urtheile, welche Hallwachs über obige Verbindungsverhältnisse ausspricht, und derer, die ich selbst mir darüber gebildet habe.

Hallwachs (— Strecker ?):	Ich:
„Für die Amidodicyansäure eine bestimmte Constitutionsformel aufstellen zu wollen, muss bei der unvollkommenen Kenntniss, welche wir über die innere Structur des Cyanamids, des Dicyanamids und der Cyansäure haben, sehr schwierig erscheinen."	Für die Amidodicyansänre eine bestimmte Constitutionsformel aufzustellen, ist um so leichter, als wir die chemische Constitution des Cyanamids und der Cyansäure genau kennen, und es ist nicht schwer, auch die Constitution des Dicyanamids befriedigend zu interpretiren.
„Das Cyanamid lässt sich entweder betrachten als die Verbindung des Radicals Cyan mit dem Ammoniakrest NH_2, oder als eine Verbindung des Kohlenstoffs mit zweimal dem Rest NH. Es wären hiernach für dasselbe folgende zwei Formeln aufzustellen: $CN - NH_2$ oder $C \begin{matrix} < NH \\ < NH \end{matrix}$	Das Cyanamid ist ein Ammoniak, und enthält ein Atom Wasserstoff desselben durch Cyan substituirt. Diese Vorstellung wird durch die Formel $\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N$ ausgedrückt.
Beide Formeln haben gleiche Berechtigung, beide erklären die Entstehungsarten und Verwandlung des Cyanamids gleich gut. Eine Entscheidung, welche der beiden Formeln den Vorzug verdient, liesse sich vielleicht dann treffen, wenn	Keine der nebenstehenden Formeln hat eine Berechtigung, keine von beiden giebt von den Entstehungsarten und Verwandlungen des Cyanamids eine gleichmässig befriedigende Interpretation.

es gelänge die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids durch ein Alkoholradical, z. B. Aethyl, direct zu ersetzen. Man würde hierdurch ein Diäthylcyanamid erhalten, welches, je nachdem das Cyanamid der ersten oder zweiten Formel entspricht, bei der Destillation mit Alkalien — ähnlich wie dies bei den isomeren zusammengesetzten Harnstoffen der Fall ist — Diäthylamin und Ammoniak oder nur Aethylamin liefern würde."

Wenn es gelingt, im Cyanamid die beiden Wasserstoffatome direct durch ein Alkoholradical z. B. Aethyl zu ersetzen, wie das durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf Diäthylamin indirect gelungen ist, so wird die Verbindung $\left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$ resultiren, d. i. Ammoniak, worin 1 At. H durch Cyan, und die beiden anderen durch 2 At. Aethyl vertreten sind. — Dieses organische Ammoniak wird bei der Destillation mit Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin zerfallen.

„Ist es für das Cyanamid schon unentschieden, welche Constitutionsformel ihm zukommt, so ist dies bei seinem Polymeren, dem Dicyandiamid, erst recht der Fall."

Da wir die chemische Constitution des Cyanamids genau kennen, so ist es nicht schwer, uns von der Zusammensetzungsweise des Dicyandiamids eine Vorstellung zu machen, und seine Entstehung aus dem Cyanamid einfach zu erklären.

„Strecker giebt in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (5. Auflage. S. 637) dem Dicyandiamid die Constitutionsformel:

$$NH = C \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} C = NH,$$

indem er hierbei von der zweiten der oben für das Cyanamid gegebenen Formeln ausgeht.

Die Entstehung der Amidodicyansäure könnte man hiernach sich in der Art vorstellen, dass NH gegen O ausgetauscht wird, und zwar wird dieses NH voraussichtlich eines derjenigen sein, die nur mit einem Kohlenstoff in Verbindung stehen, indem die beiden andern durch je zwei Kohlenstoffatome als fester gebunden und somit den Einwirkungen chemischer Agentien weniger zugänglich erscheinen müssen, etc."

Strecker giebt in seinem Lehrbuche (l. c.) dem Dicyandiamid eine Formel, über deren Werth ich mich bereits S. 290 ausgesprochen habe, und welche deutlich zeigt, mit welcher Willkür man bei Erfindung solcher Bindungsschema zu Werke gehen darf. — Die chemische Constitution soll und will nicht erfunden, sondern aufgefunden, entdeckt werden, und wir sollen uns bei Erforschung derselben nicht von Gutdünken, sondern von dem Grundsatz leiten lassen, dass die sogenannten organischen Verbindungen ähnlich constituirt sind, wie die einfacher zusammengesetzten unorganischen Verbindungen.

Glycocyamin und Kreatin. — Ueber die chemische Constitution des letzteren dieser beiden Abkömmlinge des Cyanamids habe ich mich bereits bei einer anderen Gelegenheit (Zeitschr. Chem.

1867, 53) ausgesprochen. Seitdem Volhard die höchst wichtige Entdeckung gemacht hat, dass Kreatin durch unmittelbare Vereinigung von Cyanamid und Sarkosin entsteht, unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass jene beiden isologen Verbindungen gleiche Constitution haben. Beide sind als einfache Substitutionsproducte des Harnstoffs aufzufassen. Glycocyamin ist Harnstoff, welcher an Stelle eines seiner beiden typischen Wasserstoffatome das Radical der Amidoessigsäure (des Glycocolls), nämlich: $C\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}CO$ enthält, das Kreatin ist Harnstoff, in welchem dieselbe Stelle vom Radical der Methylamidoessigsäure (des Sarkosins) nämlich:

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}CO$$

eingenommen wird.

Ich wähle zur ferneren Abkürzung der Formeln für jenes Radical der Amidoessigsäure das Symbol: Gl und für das der Methylamidoessigsäure das Symbol: Sr. Wir gewinnen damit für die Amidoessigsäure selbst die kurze Formel: GlOH, für das Sarkosin den Ausdruck SrOH, und dann weiter für das Glycocyamin und Kreatin die rationellen Formeln:

Harnstoff . . . $\left.\begin{matrix}COH_2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Glycocyamin . . $\left.\begin{matrix}COH_2N\\Gl\\H\end{matrix}\right\}N$

Kreatin . . . . $\left.\begin{matrix}COH_2N\\Sr\\H\end{matrix}\right\}N$

Die Entstehung beider Körper aus Cyanamid und Glycocoll resp. Sarkosin wird durch folgende Gleichung leicht erklärt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyanamid}} + \underbrace{GlOH}_{\text{Glycocoll}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH_2N\\Gl\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Glycocyamin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyanamid}} + \underbrace{SrOH}_{\text{Sarkosin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH_2N\\Sr\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Kreatin}}$$

d. h. eins der typischen Wasserstoffatome des Cyanamids bildet mit dem Hydroxyl des Glycocolls resp. Sarkosins Wasser, mit welchem das Cyan des Cyanamids sich sofort zum Carbaminsäureradical vereinigt, während das Radical des Glycocolls, Gl, resp. des Sarkosins, Sr, an Stelle jenes typischen Wasserstoffatoms eintreten.

Dass das so constituirte Kreatin beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Kreatinin zerfällt, ist nach obiger Auffassung kaum anders zu erwarten. Ich finde nicht angegeben, ob Strecker's Glycocyamin sich eben so verhält, zweifle aber kaum, dass es beim Erhitzen mit Barytwasser sich unter Aufnahme von Wasser in Glycocoll und Harnstoff spaltet.

Die Umwandlung des Glycocyamins und des Kreatins, durch Austritt von H_2O, in Glycocyamidin resp. Kreatinin scheint mir eine einfache und allseitig befriedigende Erklärung durch die Annahme zu erhalten, dass aus dem Carbaminsäureradical sich rückwärts wieder Cyan bildet, wonach also das Glycocyamidin und Kratinin als Cyanamid aufzufassen sind, in welchen ein typisches Wasserstoffatom durch das Radical des Glycocolls resp. Sarkosins substituirt ist:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} COH_2N \\ Gl \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Glycocyamin}} - H_2O = \underbrace{\left.\begin{array}{c} CN \\ Gl \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Glycocyamidin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} COH_2N \\ Sr \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Kreatin}} - H_2O = \underbrace{\left.\begin{array}{c} CN \\ Sr \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Kreatinin}}$$

Die Annahme vom Vorhandensein eines Atoms Cyan im Kreatinin steht im Einklange mit der von Neubauer gemachten Beobachtung, dass Kreatinin beim Kochen mit Barytwasser unter Aufnahme von H_2O sich zu Ammoniak und Methylhydantoin umsetzt. Wenn letzteres Product wirkliche Methylcyamidoessigsäure ist — ich habe S. 287 die Hypothese ausgesprochen, dass das Hydantoin Cyamidoessigsäure $C\left\{\begin{array}{c} H_2 \\ \left.\begin{array}{c} CN \\ H \end{array}\right\} N \end{array}\right\} COOH$ sei — so würde der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{c} CN \\ C\left\{\begin{array}{c} H_2 \\ \left.\begin{array}{c} CH_3 \\ H \end{array}\right\} N \end{array}\right\} CO \\ H \end{array}\right\} N}_{\text{Kreatinin}} + H_2O = \underbrace{C\left\{\begin{array}{c} H_2 \\ \left.\begin{array}{c} CH_3 \\ CN \end{array}\right\} N \end{array}\right\} COOH}_{\text{Methylhydantoin}} + H_3N$$

Ich halte es für wahrscheinlicher, dass die hierbei entstehende von Neubauer Methylhydantoin genannte Verbindung Cyanmethylamido-Essigsäure ist, und dass der Process im Sinne folgender Gleichung vor sich geht:

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\}N\left.\begin{matrix} CN \\ CO \\ H \end{matrix}\right\}N}_{\text{Kreatinin}} + H_2O = \underbrace{C\left\{\begin{matrix} H \\ CN \\ \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\}N \end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Isomethylhydantoin}} + H_3N$$

Es ist nicht meine Absicht, hier alle Verbindungen, welche sich als Abkömmlinge des Cyanamids darstellen, zu besprechen, mein Zweck ist erreicht, wenn es mir gelingt, einige der Leser zu überzeugen, auf welchem Abwege diejenigen Chemiker sich befinden, welche die Frage über die Constitution der chemischen Verbindungen gelöst zu haben vermeinen, wenn sie die elementaren Bestandtheile in gehörige Bindung oder Verkettung gebracht haben, und welche dabei ganz übersehen, dass jede Verbindung und Gliederung von Atomen ein dominirendes Haupt (Stammradical) hat, um welches sich die übrigen Glieder in Abhängigkeit gruppiren.

LII.

Ueber die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige organische Verbindungen.

Von Dr. Th. Kempf.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. 1, S. 402; 1870.)

Das zum Aufbau verschiedener organischer Verbindungen schon mehrfach benutzte Phosgen wurde bei den bis jetzt angestellten Versuchen stets in gasförmigem Zustande angewendet.

Vor wenigen Jahren noch verursachte es grosse Schwierigkeit, das Gas in erheblichen Mengen darzustellen, und erst durch die von Wilm and Wischin (Ann. Chem. Pharm. 147, 150) beschriebene Methode war man im Stande, diesen für die Synthese zahlreicher or-

ganischer Verbindungen möglicher Weise anwendungsfähigen Körper rasch und in beliebiger Menge zu erzeugen.

Die vielen erfolglosen Versuche der beiden genannten Chemiker zeigten indess, dass das Phosgen als Gas und bei gewöhnlichem Drucke nicht jene grosse Anziehungskraft auf den Wasserstoff organischer Verbindungen ausübt, als man erwartet hatte.

A. Emmerling und B. Lengyel zeigten unlängst, dass das Chlorkohlenoxyd eine bei + 8° siedende Flüssigkeit ist, und dass es als solche ohne bedeutende Schwierigkeit in grösserer Menge dargestellt werden kann (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 546). Die Versuchsbedingungen mit Phosgen sind nunmehr erheblich andere geworden, und die Einwirkung desselben auf die Kohlenwasserstoffe und deren Derivate kann vermuthlich zu ganz anderen als den bis jetzt erhaltenen Resultaten führen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe unternahm ich eine Reihe von Versuchen, welche zu nachfolgenden Resultaten führten. Ich habe zuvörderst eine grössere Menge des liquiden Phosgens bereitet, und will beiläufig bemerken, dass es mir gelang, an einem kalten, sonnigen Januartage (neben 300 Grm. Chlorkohlensäure-Aether) über 500 Grm. von dem reinen Präparate zu erhalten.

Einwirkung des Phosgens auf Phenol.

Chlorkohlensaures Phenol. Durch Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Phenol hoffte ich Oxybenzophenon $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right\}CO$ zu erhalten, oder das Chlorid einer der drei bekannten Oxybenzoësäuren $C_6H_4OH.COCl$, wie nachfolgende Gleichungen interpretiren:

$$2(C_6H_5OH) + COCl_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right\}CO + 2HCl$$

$$\text{oder}\quad C_6H_5OH + COCl_2 = C_6H_4OH.COCl + HCl.$$

Die resultirenden Umsetzungsproducte bestehen aus zwei Substanzen, von denen die eine kein Chlor und die empirische Zusammensetzung des Oxybenzophenons besitzt, aber ihrem chemischen Verhalten nach einer anderen Körperclasse angehört, die andere ist eine farblose chlorhaltige Flüssigkeit von stechendem Geruche.

3 Thle. krystallisirtes Phenol wurden mit 2 Thln. flüssigem Phosgen in Röhren eingeschmolzen und auf 140 bis 150° erhitzt. Nach vollendeter Einwirkung wurde der röthlich gefärbte Röhreninhalt von dem ausser Reaction gebliebenen Chlorkohlenoxyd durch gelindes Erwärmen befreit; er besass jetzt einen stechenden, an Chlorkohlensäure-Aether erinnernden Geruch, und hinterliess beim Ver-

dunsten auf einem Uhrglase einen krystallinischen Körper, welcher aus Alhohol leicht in schönen Nadeln krystallisirte. Anfangs glaubte ich, dass der stechende Geruch von zurückgebliebenem Phosgen herrühre, und behandelte deshalb den Röhreninhalt mit verdünnter Natronlauge, um zugleich das unzersetzte Phenol zu entfernen; ich erhielt so eine sich flockig ausscheidende, in verdünnter Natronlauge unlösliche Substanz. Der scharfe Geruch wurde durch diese Operation weggenommen.

Ich unterwarf nun den Inhalt mehrerer Röhren der Destillation, und erhielt hierbei neben einer reichlichen Menge eines krystallinischen Rückstandes ein chlorhaltiges stechend riechendes Destillat. Dieses wurde mit Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt.

Während der Destillation trat partielle Zersetzung ein, wobei sich Salzsäure aus der Verbindung ausschied. Dieselbe Zerstörung erleidet das scharf riechende flüssige Product durch verdünnte Natronlauge, sowie bei längerer Einwirkung von kaltem, schneller von heissem Wasser; nach diesen Zersetzungen liess sich deutlich der Geruch von Phenol wahrnehmen.

In Folge dieser beim Rectificiren unvermeidlichen Zersetzung war es mir nicht möglich, eine mit der Formel des chlorkohlensauren Phenyläthers $C_6H_5O.COCl$ übereinstimmende Analyse zu erhalten; die Chlorbestimmung gab einen geringeren Gehalt an Chlor.

Nichtsdestoweniger glaube ich mit Bestimmtheit annehmen zu dürfen, dass die scharf riechende Flüssigkeit eine reichliche Menge obiger Verbindung enthält, da Ammoniak unter Elimination des Chlors die Bildung von carbaminsaurem Phenyläther veranlasst.

Obiges Destillat wurde mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und in die ätherische Lösung desselben trocknes Ammoniak eingeleitet. Es schied sich eine ansehnliche Menge Salmiak ab, während der filtrirte Aether beim Verdunsten eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung hinterliess, deren Analyse die Zusammensetzung des carbaminsauren Phenyläthers $CO\begin{cases}H_2N\\OC_6H_5\end{cases}$ entspricht:

0,1476 Grm. Substanz gaben 0,3335 Grm. CO_2, entsprechend 0,09095 Grm. C. (61,62 Proc. C) und 0,0722 Grm. H_2O = 0,008022 Grm. H = 5,43 Proc. H.

		Berechnet	Gefunden
C	84	61,31	61,62
H	7	5,11	5,43
N	14	10,22	10,40
O	32	23,36	
	137	100,00	

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt.

0,2182 Grm. der Substanz gaben 20 Cc. N bei 17,5° und 747 Mm. B., diese entsprechen: 18,1 Cc. N bei 0° und normalem Barometerstande = 0,022697 Grm. N = 14,40 Proc.

Das carbaminsaure Phenyloxyd schmilzt bei 141°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst die Verbindung reichlich, und lässt sie beim Erkalten in schönen grossen Blättchen krystallisiren.

Beim Eindampfen mit concentrirter Natronlauge giebt sie Ammoniak ab, und erzeugt kohlensaures Natron und Natriumphenylat.

Mit gesättigter Ammoniakflüssigkeit auf 140° erhitzt giebt sie Phenol und Harnstoff.

Kohlensaures Phenyloxyd: $\left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\} CO$. Das nach der Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Phenol erhaltene Destillat ist, wie eben näher ausgeführt, chlorkohlensaures Phenyloxyd, während in der Retorte ein fester Rückstand hinterbleibt. Ebenso bleibt bei der Behandlung des Rohproductes mit verdünnter Natronlauge ein fester im Wasser unlöslicher Körper zurück.

Diese feste Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten in schönen seideartig glänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$, und ihr chemisches Verhalten nöthigt zu der Annahme, dass sie nicht Oxybenzophenon, sondern der neutrale kohlensaure Aether des Phenyls ist: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}\right\} CO$.

0,3535 Grm. Substanz gaben 0,9467 Grm. CO_2, welche entsprechen 0,25819 Grm. C = 73,03 Proc. C. 0,1560 Grm. H_2O = 0,01733 Grm. H = 4,9 Proc. H.

		Berechnet	Gefunden
13 C	156	72,89	73,03
10 H	10	4,67	4,90
3 O	48	22,44	
	214	100,00	

Das kohlensaure Phenyloxyd ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Es schmilzt bei 78°.

verbreitet beim Erhitzen einen an Citronenöl erinnernden, angenehm aromatischen Geruch und sublimirt in langen Nadeln.

Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge entsteht kohlensaures Natron und Phenyloxydnatron. Dieselbe Zersetzung wird leichter durch alkoholische Kalilösung bewirkt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst bei starker Erwärmung ein und entbindet daraus Kohlensäure.

Die neutralen Eigenschaften der Verbindung beweisen, dass darin kein durch Metalle erzetzbarer Hydroxylwasserstoff enthalten ist, und dass somit der beschriebene Körper nicht die Constitution des noch unbekannten Oxybenzophenon besitzt, von welchem sich erwarten lässt, dass es ähnlich, wie das Oxysulfobenzid die Eigenschaft hat, sich in Alkalien zu lösen, und dass es beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge keine Zersetzung erfährt.

Das chemische Verhalten der vorliegenden Verbindung ist dem des kohlensauren Aethyloxyds analog; sie ist als kohlensaures Phenyloxyd anzusprechen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}CO\right.}_{\text{Kohlensaures Aethyloxyd}} ; \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}CO\right.}_{\text{Kohlensaures Phenyloxyd}}$$

Kohlensaures Dinitrophenyl: $\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}CO.$ Das kohlensaure Phenyloxyd suchte ich zu nitriren, und erwartete ein Mono- oder Dinitrophenol zu erhalten unter Abspaltung von Kohlensäure.

Da concentrirte Salpetersäure auch beim Erwärmen nur schwierig auf die Verbindung einwirkt, so wurde ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu gleichen Volumen angewendet. Um einer heftigen Einwirkung vorzubeugen, wird am zweckmässigsten das Gemenge der beiden Säuren mit einer dünnen Lage concentrirter Salpetersäure überschichtet, und der gepulverte Kohlensäurephenyläther allmählich zugesetzt.

Durch die eintretende Temperaturerhöhung schmilzt die Substanz alsbald, und bleibt zu Anfang als ölige, braun gefärbte Flüssigkeit auf der Oberfläche des Säuregemisches. Nach mehrtägigem ruhigen Stehen hatte sich schliesslich eine homogene rothe Flüssigkeit gebildet.

Während der Nitrirung war keine Gasentwickelung zu bemerken; ich verwandte zu einer Operation 12 Grm. kohlensauren Phenyläther.

Das rothgefärbte Säuregemisch wurde nach vollendeter Einwirkung mit viel Wasser vermischt. Es setzte eine reichliche Menge schwach hellgelb gefärbter Flocken ab, die so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurden, als das ablaufende Waschwasser noch sauer reagirte.

Die so erhaltene und getrocknete Substanz wurde aus Benzol, worin sie sich sehr leicht löst, umkrystallisirt. Sie setzt sich daraus beim allmählichen Verdunsten nur schwierig in warzenförmigen hellgelben Krystallen ab.

Die Krystalle wurden analysirt, und die erhaltenen Daten stimmen mit der empirischen Formel $C_{13}H_6N_4O_{11}$ überein; eine Zusammensetzung, welche dem kohlensauren Dinitrophenyloxyd $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} CO$ entspricht.

2,5266 Grm. Substanz gaben 0,7689 Grm. CO_2 = 0,2097 Grm. C (39,82 Proc.) und 0,0784 Grm. H_2O = 0,0871 Grm. H = 1,65 Proc.

0,3381 Grm. Substanz gaben 40 Cc. N bei 9° und 755 Mm. B., diese entsprechen: 38 Cc. N bei 0° und 760 Mm. B. = 0,04767 Grm. = 14,09 Procent N.

		Berechnet	Gefunden
13 C	156	39,59	39,82
6 H	6	1,52	1,65
4 N	56	14,21	14,09
11 O	176	44,68	
	394	100,00	

Das kohlensaure Dinitrophenyloxyd schmilzt bei 125,5°; an der Luft erhitzt, verbreitet es stechend riechende Dämpfe unter Zersetzung und mit Hinterlassung von Kohle. Bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein.

In Wasser ist die Verbindung selbst beim Kochen fast unlöslich, färbt dieses jedoch gelblich und zersetzt sich damit bei anhaltendem Sieden nach und nach unter Ausgabe von Kohlensäure und Bildung von Dinitrophenol.

Erst durch diese Zersetzung nimmt die wässerige Lösung stark saure Reaction an.

In absolutem Aether ist das kohlensaure Dinitrophenyloxyd fast unlöslich. Weingeist und Wasser enthaltender Aether nehmen gelbe Färbung an, ohne erhebliche Mengen der Substanz zu lösen. Wasserhaltiger Weingeist löst dieselbe bei anhaltendem Kochen unter Zersetzung.

Um die Zersetzung der Verbindung mit Wasser und Alkohol (absolutem) näher zu untersuchen, erhitzte ich sie in zugeschmolze-

nen Röhren einerseits mit Wasser, andererseits mit absolutem Alkohol auf 120 bis 130°.

Die Röhre mit dem wässerigen Inhalt zeigte beim Oeffnen starken Druck; das entweichende Gas trübte Barytwasser, war also Kohlensäure. Der gelb gefärbte Röhreninhalt enthielt neben einer Menge kleiner Krystalle eine amorph erstarrte Masse. Die Lösung in der Röhre reagirte stark sauer. Die Krystalle und die amorphe Masse wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°. Krystallform, Schmelzpunkt und Reactionen liessen diese Verbindung als Dinitrophenol erkennen.

Die Zersetzung mit Wasser ist demnach durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} CO + H_2O = (C_6H_3(NO_2)_2OH)_2 + CO_2.$$

Die Röhre mit dem kohlensauren Dinitrophenyläther und dem absoluten Alkohol zeigte beim Oeffnen keinen Druck; beim Verdunsten hinterliess die Lösung eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt schon bei 85° lag, und die sich auch durch andere Reactionen weder als Dinitrophenol noch als dessen Kohlensäure-Verbindung zu erkennen gab. Wegen Mangel an Substanz war es mir jedoch nicht möglich, die Umsetzung, welche das kohlensaure Dinitrophenyloxyd mit Alkohol erfahren hatte, weiter zu verfolgen.

Eine Zersetzung, welche das kohlensaure Phenyloxyd bei der Behandlung mit Barytwasser erfährt, will ich nicht unterlassen mitzutheilen, insofern diese auf das Deutlichste beweist, dass durch den oben beschriebenen verlangsamten Nitrirungsprocess das kohlensaure Phenol eine einfache Substitution des Wasserstoffs durch die Gruppe NO_2 erfahren hat, ohne dabei Kohlensäure zu verlieren.

Concentrirtes Barytwasser wurde mit kohlensaurem Dinitrophenyläther in zugeschmolzenen Röhren auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten war der gelb gefärbte Röhreninhalt mit prächtigen seideartig glänzenden, hellgelben Nadeln von dinitrophenylsaurem Baryt angefüllt. Auf dem Boden der Röhre fand sich ein reichlicher Absatz von kohlensaurem Baryt, welcher sich durch Aufbrausen mit Säuren als solcher zu erkennen gab. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhielt ich aus der Baryt-Verbindung das Dinitrophenol in hellgelben Blättchen.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Kresol.

Das dem Phenol homologe Kresol wurde in derselben Weise mit flüssigem Phosgen auf 140 bis 150° erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte nach Entfernung des unverändert gebliebenen Chlorkohlenoxydes ebenfalls einen stechenden, dem chlorkohlensauren Phenyl-

äther ähnlichen Geruch. Bei der Destillation erhielt ich ein chlorhaltiges, scharf riechendes Destillat; dieses wurde zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt. Wie bei dem chlorkohlensauren Phenyläther, so trat auch hier während des Rectificirens Zersetzung ein, die Flüssigkeit stiess Salzsäure aus, und zeigte überhaupt ein jenem Aether sehr ähnliches Verhalten. Wenn dieselbe, wie zu schliessen ist, aus chlorkohlensaurem Kresyloxyd bestand, so musste die Behandlung mit Ammoniak darüber genügenden Aufschluss verschaffen.

Die stark salzsaure Flüssigkeit wurde wieder mit kaltem Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet, in absolutem Aether gelöst, und mit trocknem Ammoniakgas behandelt. Dabei schied sich eine grosse Menge Salmiak aus, und der filtrirte Aether setzte beim Verdunsten schöne Krystalle ab, die, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in prächtigen grossen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wurden. — Die Analyse dieser Krystalle ergab die Zusammensetzung $C_7H_9NO_2$, welche mit der rationellen Formel des carbaminsauren Kresyloxyds $CO\begin{cases}H_2N\\OC_7H_7\end{cases}$ übereinstimmt.

0,1919 Grm. Substanz gaben 0,4484 Grm. $CO_2 = 0,1225$ Grm. C $= 63,83$ Proc., und 0,1100 Grm. $H_2O = 0,01222$ Grm. $H = 6,3$ Proc.

		Berechnet	Gefunden
8 C	96	63,57	63,83
9 H	9	5,98	6,30
1 N	14	9,27	
2 O	32	21,28	
	151	100,00	

Der Stickstoff wurde nicht bestimmt, da die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, sowie die Reactionen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung übrig liessen.

Das carbaminsaure Kresyloxyd schmilzt bei 125°. Die Krystalle fühlen sich fettig an, lösen sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Mit concentrirter Natronlauge gekocht, zersetzt sich die Verbindung, giebt dabei Ammoniak aus, und erzeugt kohlensaures Natron und Kresolnatrium.

Die kohlensaure Verbindung des Kresyläthers habe ich nicht erhalten können. Chlorkohlensaures Kresyloxyd längere Zeit mit einem Ueberschuss von Kresol erhitzt, setzte sich mit diesem nicht zu kohlensaurem Kresyläther um, wie man hätte erwarten sollen.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Thymol.

Das Thymol erleidet von flüssigem Phosgen, selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 140 bis 150°, nur schwierig eine Umsetzung. Erst nach mehrtägigem Erhitzen der beiden Substanzen erhielt ich durch Destillation des dunkel gefärbten Röhreninhaltes wieder eine stechend riechende Flüssigkeit, die beim Rectificiren wie das chlorkohlensaure Phenyl- und Kresyloxyd zu sehr der Zersetzung unterworfen war, um durch analytische Belege mich über deren Natur zu orientiren.

Die getrocknete Flüssigkeit wurde in absolutem Aether gelöst und mit Ammoniak behandelt. Der vom ausgeschiedenen Salmiak filtrirte Aether setzte beim Verdunsten Krystallblättchen ab, welche sich von dem gleichzeitig noch vorhandenen Thymol schlecht trennen liessen, da sie in Wasser nicht besonders leicht löslich sind.

Obgleich ich nicht im Stande bin, über diese Verbindung analytische Belege zu geben, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass das Phosgen auf Thymol (wenn auch bedeutend schwieriger) in derselben Weise einwirkt wie auf Phenol und Kresol.

Es war mir ebenfalls nicht möglich, eine kohlensaure Verbindung davon zu erhalten.

Flüssiges Phosgen wirkt also in höherer Temperatur auf die drei homologen Körper: Phenol, Kresol, Thymol ätherificirend ein, und zwar bilden sich bei allen dreien in erster Linie die Chlorkohlensäure-Aether.

Das Endproduct beim Phenol ist das kohlensaure Phenyloxyd; die Einwirkung auf Kresol und Thymol bleibt bei den Zwischenproducten, den Chlorkohlensäure-Aethern stehen und zwar auch dann, wenn diese beiden Körper im Ueberschuss angewendet werden.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Benzoylwasserstoff.

Flüssiges Phosgen könnte unter geeigneten Umständen auf die Aldehyde im Sinne folgender Gleichung einwirken:

$$CH_3.COH + COCl_2 = CH_3.COCOCl + HCl.$$

Die neuesten Arbeiten Kekulé's (Ber. Berl. chem. Ges. 3, 129, ff.) über die Einwirkung des Phosgen auf den gewöhnlichen Aldehyd zeigen einen chemischen Vorgang eigener Art; Umsetzungen, die mit den oben angedeuteten nichts gemein haben.

Ich habe den Versuch mit Bittermandelöl angestellt, und bin zu Resultaten gelangt, die in keinen Beziehungen zu denen stehen, welche Kekulé bei dem gewöhnlichen Aldehyd erhalten hat.

Der Process verläuft indess auch nicht in dem Sinne der obigen Gleichung, sondern in demjenigen der nachfolgenden:

$$C_6H_5COH + COCl_2 = C_6H_5CCl_2H + CO_2.$$

Reines blausäurefreies Bittermandelöl, im Kohlensäurestrom rectificirt, wurde mit liquidem Phosgen auf 120 bis 130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, und das in Barytwasser geleitete Gas gab einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Der Röhreninhalt besass neben dem angenehmen Geruch des Bittermandelöls einen beim Erwärmen reizenden Geruch. Da beim Oeffnen der Röhre keine Salzsäuredämpfe zu bemerken waren, so schien die Bildung von Chlorobenzol, $C_6H_5 . CCl_2H$, angezeigt.

Um den unverändert gebliebenen Benzoëaldehyd zu entfernen, wurde der Röhreninhalt mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, und die weiche krystallinische Masse in Wasser gelöst.

Es hinterblieb ein schweres Oel, dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, über entwässertem Kupfervitriol getrocknet und rectificirt. Der weitaus grösste Theil der Flüssigkeit ging zwischen 204 bis 208° über, und wurde analysirt.

0,4170 Grm. Substanz gaben 0,4195 Grm. CO_2 = 0,1144 Grm. C = 52,72 Proc. C und 0,0792 Grm. H_2O = 0,0088 Grm. H = 4,06 Procent.

0,4060 Grm. Substanz gaben 0,7202 Grm. AgCl = 0,1781 Grm. Cl = 43,86 Proc. Cl.

Chlorobenzol würde enthalten:

		Berechnet	Gefunden
7 C	84	52,17	52,72
6 H	6	3,73	4,06
2 Cl	71	44,10	43,86
	161	100,00	

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Chlorgehalt lässt sich dadurch erklären, dass noch geringe Mengen des Bittermandelöls zugegen waren, die selbst durch das Waschen mit saurem schwefligsaurem Natron nicht ganz entfernt werden konnten.

Mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure auf 50° erwärmt, löste sich die Verbindung in der Säure unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen, und beim Vermischen mit Wasser setzte sich ein Oel ab,

welches sich durch Geruch und Reaction als Benzaldehyd zu erkennen gab. Mit nicht zu concentrirter Salpetersäure erwärmt, zeigte sich beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls Bittermandelöl. Der Siedepunkt, die Analyse und das chemische Verhalten lassen über die Bildung von Chlorobenzol aus Bittermandelöl und Phosgen keinen Zweifel.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Essigsäure.

Phosgen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Essigsäurehydrat; in der Hitze (110 bis 120°) erfolgt unter Salzsäureabgabe die Bildung von Chloracetyl, wie folgende Gleichung verdeutlicht:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + COCl_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ |\ \ O \\ C\,Cl \end{array} + CO_2 + HCl$$

Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen und ging zum grössten Theile zwischen 50 bis 60° über. Dieses chlorhaltige Destillat sinkt in Wasser unter und zersetzt sich mit demselben schnell unter Wärmeentwickelung und Ausgabe von Salzsäure. — Mit Alkohol erzeugte die Flüssigkeit sofort unter Erwärmung Essigäther.

Eine Analyse schien diesen beweisenden Reactionen gegenüber nicht nothwendig.

Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Aceton.

Dieser Körper wurde selbst bei längerem Erhitzen mit liquidem Phosgen kaum angegriffen.

Reines Aceton, mehrere Tage mit Phosgen auf 110 bis 120° erhitzt, gab ein braun gefärbtes Product; dasselbe wurde zur Entfernung des unveränderten Phosgens mit aufsteigendem Kühler erwärmt, dann destillirt.

Fast die ganze Masse ging zwischen 56 bis 62° über, dann stieg das Thermometer schnell auf 120°, und es destillirte bis 135° eine geringe Menge einer chlorhaltigen Substanz ab, während in der Retorte ein theerartiger Rückstand verblieb.

Nach einer Angabe von Wroblewsky (Zeitschr. Chem. [2] 4, 565) wirkt gasförmiges Phosgen auf Aceton unter Bildung von Dichloraceton ($C_3H_4Cl_2O$) ein. Der Siedepunkt dieses letzteren liegt bei 120° und es ist somit wahrscheinlich, dass die geringe Menge der höher siedenden Flüssigkeit, welche ich erhalten habe, ebenfalls aus Dichloraceton bestanden hat.

Das Chlorid der Kohlensäure wirkt also auf Essigsäure und Benzoëaldehyd ganz ebenso wie Phosphorchlorid.

Ich habe endlich auch noch Epichlorhydrin, Milchsäure, Schwefelkohlenstoff und die Mononitrophenole der Einwirkung des flüssigen Phosgens in der Hitze ausgesetzt, indess ohne befriedigende Resultate.

LIII.

Ueber Diphenyl.

Von Fr. Pfankuch.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 1, S. 451; 1870.)

Beim Erhitzen von Phenolkalium mit benzoësaurem Kali bilden sich neben Benzol nicht unbeträchtliche Mengen von Diphenyl. Von anhaftendem Phenol mittelst Natronlauge befreit, einmal mit Wasserdämpfen destillirt und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man diesen Körper vollkommen rein.

Wenn die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5OK + C_6H_5COOK = (C_6H_5)_2 + CO_3K_2$$

verläuft, so steht zu erwarten, dass durch Erhitzen der Alkalisalze der fetten Säuren mit Phenolkalium die Homologen des Benzols sich werden darstellen lassen. Ein vorläufiger mit essigsaurem Kali angestellter Versuch spricht hierfür. — Ich beabsichtige diese Versuche weiter auszudehnen, und zwar nicht nur auf die dem Phenolkalium analogen und homologen Verbindungen der aromatischen Reihe und ihrer Chlor- und Nitroderivate, sondern auch auf die Alkoholate der fetten Reihe und werde demnächst über die Ergebnisse derselben weiter berichten.

LV.

Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von E. Carstanjen.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. 2, S. 51; 1870.)

Die eigenthümliche Verbindung des Chroms mit Chlor und Sauerstoff, welche zur Zeit ihrer Entdeckung im Jahre 1825 das lebhafteste Interesse der Chemiker erregte, und mit der sich die hervorragendsten Kräfte eine Zeit lang beschäftigten, hat lange Zeit hindurch äusserst wenig Bearbeiter gefunden, wenigstens waren es nur die physikalischen Eigenschaften derselben, die hier und da zu Untersuchungen angeregt haben.

Die Geschichte der Entdeckung selbst ist nicht so klar, wie man nach den bestimmten Angaben in den grösseren chemischen Lehrbüchern erwarten dürfte. Allgemein wird hier Berzelius als Entdecker der Verbindung aufgestellt, und allerdings finden wir die erste Notiz über dieselbe in Berzelius, Jahresbericht 6, 131. Berzelius giebt an, bei Gelegenheit der Revision einer grösseren Arbeit von Unverdorben über die Verbindungen des Fluor mit mineralischen Säuren, worin Letzterer das höchst interessante flüchtige Chromfluorid zum ersten Male beschreibt, eine diesem analog zusammengesetzte Verbindung des Chroms mit dem Chlor aufgefunden zu haben, welche sowohl durch directes Ueberleiten von Chlor über metallisches Chrom oder Chlorchrom, als auch durch Destillation eines Gemenges von chromsaurem Kali und Kochsalz mit Nordhäuser Schwefelsäure entstehe. Dieselbe stelle ein dunkelrothes Gas dar, welches er für eine höhere Chlorungsstufe des Chroms und für sauerstofffrei hielt. Diese ersten Angaben von Berzelius wurden am 31. März 1826 der schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt.

Dumas schreibt unter dem 6. Mai desselben Jahres in einem Briefe an Arago (Ann. ch. phys. 31, 436) über den nämlichen Körper und giebt an, dass derselbe von Unverdorben bereits entdeckt, und dass es ihm gelungen sei, ihn in Gestalt einer blutrothen Flüssigkeit zu verdichten.

Es hat mir einige Schwierigkeiten gemacht, zum Zwecke der Prioritätsaufklärung die Unverdorben'sche Originalabhandlung zu erlangen. Dieselbe findet sich in Trommsdorff's neuem Journal der Pharmacie vom Jahre 1824, 9, 22 veröffentlicht. In dieser Abhandlung lässt sich aber nichts auffinden, was dafür spräche, dass die fragliche Verbindung Unverdorben schon bekannt gewesen wäre, und so muss wohl die Dumas'sche Angabe auf einem Irrthum beruhen. Mehr Ansprüche auf Priorität, Berzelius gegenüber, hat Thomson, welcher in den Phil. trans. für 1827 S. 159 eine grosse Arbeit über Chromverbindungen überhaupt veröffentlicht, die er gleichsam zu Ehren unserer, wie er schreibt, von ihm anderthalb Jahre früher aufgefundenen Verbindung unternommen haben will.

In der Mitte des Jahres 1825 konnte Thomson aber die Berzelius'sche Abhandlung noch nicht bekannt sein. Ausserdem erklärt derselbe den fraglichen Körper entschieden für eine Verbindung von Chrom mit Chlor und Sauerstoff. Wenn auch seine Analysen wegen der dabei angewandten mangelhaften Methoden unseren jetzigen Ansprüchen nicht genügen würden, so ging doch aus denselben mit Bestimmtheit hervor, dass die Verbindung wirklich Sauerstoff enthalte, und so müssen wir in jedem Falle, wenigstens was die Erkenntniss der qualitativen Zusammensetzung unseres Körpers betrifft, Thomson die Priorität zusprechen.

Dadurch wird eine zweite Angabe der grösseren chemischen Lehrbücher entschieden unhaltbar, die nämlich, dass H. Rose erst im Jahre 1831 Sauerstoff im Chromsäurechlorid nachgewiesen habe.

Seit 1831 haben nur wenige Chemiker sich eingehender mit der interessanten Verbindung beschäftigt, mit Ausnahme von Walter auf der einen, und Dumas auf der anderen Seite, welche die Dampfdichte bestimmten, und endlich in neuester Zeit Thorpe, der die Bestimmung des Siedepunktes und des specifischen Gewichtes einer Revision unterzog.

Prüfen wir das Molekulargewicht des Chromsäurechlorids, im Sinne der neueren Auffassung, nach welcher dasselbe zwei Volumen seines Dampfes entspricht, so ergiebt sich daraus, dass dasselbe nach der von Walter und Dumas ziemlich übereinstimmend bestimmten Dampfdichte keineswegs nach der Formel

$$CrCl_3 + 2\,CrO_3$$

zusammengesetzt sein kann; letztere würde eine mehr als anderthalbfach höhere Dampfdichte verlangen, als von Walter und Dumas gefunden wurde.

Walter hat die Dampfdichte bei 143,7° bestimmt, und fand sie = 5,9, Dumas bei 147° und bei 127°, und fand die Dichte im

ersten Falle = 5,69, im zweiten Falle = 5,35: im Mittel also 5,5; während die nach der alten Formel berechnete Dichte 8,007 betragen müsste.

Da die erwähnten Dampfdichtebestimmungen schon vor längerer Zeit angestellt waren, so habe ich es zweckmässig gefunden, selbst einen Versuch auszuführen und namentlich die Dichte des Dampfes bei grösserer Entfernung vom Siedepunkte der Verbindung zu bestimmen.

Es musste die Dumas'sche Methode angewendet werden, da die Verbindung auf metallisches Quecksilber zu heftig einwirkt, um das Gay-Lussac'sche Verfahren anwenden zu können. Schon Walter hat bei Beschreibung seiner Bestimmung über die Schwierigkeit geklagt, welche das Zuschmelzen des ausgezogenen Ballonhalses ihm machte; er schrieb diese Schwierigkeit dem Einflusse des Chromsäurechloriddampfes auf das Glas zu, welches dadurch unschmelzbar gemacht würde. Ich habe mit derselben Unannehmlichkeit zu kämpfen gehabt, glaube aber nicht, dass der Grund davon in einer wirklichen Veränderung des Glases durch den Dampf liegt, sondern darin, dass an der Zuschmelzstelle durch die reducirende Wirkung der mit einem Theile des Dampfes in Berührung kommenden Flamme unschmelzbares Chromoxyd gebildet wird, welches das Zusammenlaufen des Glases verhindert. Man kann diese Schwierigkeit leicht und ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit vermeiden, wenn man die Löthrohrflamme etwas unterhalb der Oeffnung des sehr fein ausgezogenen Halses auf denselben richtet.

Da Quecksilber aus dem oben angeführten Grunde zur Ausmessung der Capacität des Ballons nicht anzuwenden war, so wurde derselbe unter ausgekochtem, destillirtem Wasser geöffnet, und dann bei einer bestimmten Temperatur mit dem Wasser gewogen.

Die näheren Daten des Versuches sind folgende:

Barometerstand 743 Mm.; Temperatur 18,2^{0}; Gewicht des Ballons mit trockner Luft 52,375; Temperatur beim Zuschmelzen 200^{0}; Gewicht des Ballons mit Dampf 53,0895; Gewicht des Ballons mit eingedrungenem Wasser von 22^{0} 307,7; Capacität des Ballons 311,5; zurückgebliebene Luft 3,8.

Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Dampfes = 5,39.

Diese Zahl stimmt ziemlich genau mit den Dumas'schen Bestimmungen überein.

Ich will dabei als Curiosum bemerken, dass überall, wo die früher erwähnten Bestimmungen angeführt sind, dieselben Bineau zugeschrieben werden. Bineau hat dieselben allerdings veröffentlicht und zwar zusammen mit mehreren eigenen Dampfdichtebestimmungen in den Annales de chimie et de physique **68**, 420, bemerkt aber dabei ausdrücklich, dass die Dampfdichtebestimmung des Chrom-

säurechlorides von Dumas ausgeführt, und ihm nur zur Veröffentlichung übergeben worden sei.

Legen wir die Atomgewichte für Chrom = 52, Sauerstoff = 16, und Chlor = 35,5 zu Grunde, so folgt für die Dampfdichte von CrO_2Cl_2 = 2 Volumen 5,48; eine Zahl, welche mit dem erhaltenen Resultat hinlänglich übereinstimmt.

Thomson hat bereits die Einwirkung des neuen Körpers auf einige organische Substanzen studirt; er giebt an, er entzünde Terpentinöl und Alkohol, wirke heftig auf Olivenöl; auf Phosphor wirke er gar nicht, ebensowenig auf Indigo; Kampfer schwelle in der Flüssigkeit auf, verliere den Geruch und werde braun; auf Naphta wirke er heftig ein, aber ohne sie zu entzünden u. s. w. Thomson führt an, es sei nach diesen Reactionen einleuchtend, dass die lebhaft entzündende Wirkung nicht allein von dem Chlor herrühren könne, sondern mindestens eben so sehr auf dem Sauerstoff beruhe, welchen die Verbindung in so reichem Maasse enthalte. Er nannte den Körper chlorochromic acid, und betrachtete ihn als eine Art Additionsproduct von Chromsäure und Chlor.

Die äusserst heftige Einwirkung, welche nach Thomson's Untersuchung das Chromsäurechlorid auf fast alle organische Verbindungen ausübt, lassen dasselbe als ein willkommenes Mittel in allen Fällen erscheinen, wo man gleichzeitig chlorirende und oxydirende Wirkungen beabsichtigt, oder in denen man die Veränderungen sonst äusserst schwer angreifbarer Körper studiren will. Für sich wirkt das Chromsäurechlorid viel zu heftig, entweder unter directer Entflammung oder unter Bildung harzartiger Producte auf die meisten organischen Verbindungen ein. Ich suchte daher einen Körper aufzufinden, welcher selbst von dem Reactiv nicht angegriffen wird und sich ausserdem indifferent gegen die meisten organischen Verbindungen verhält. Diesen Bedingungen entspricht der Eisessig, der ausserdem noch den Vortheil besitzt, viele organische Körper zu lösen.

Wird Chromsäurechlorid mit Eisessig gemischt, so tritt nicht die geringste Reaction ein; ein Thermometer, im Augenblicke der Mischung in die Flüssigkeiten gebracht, zeigt gar keine Temperaturerhöhung an, auch nicht bei 100°, und selbst bei 119°, dem Siedepunkte der Essigsäure, habe ich durchaus keine Einwirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander constatiren können. Beim Erhitzen des Gemisches in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150 bis 160° tritt eine solche allerdings ein. Welcher Art dieselbe ist, beabsichtige ich später eingehender zu untersuchen.

Das Chromsäurechlorid, dessen ich mich zu den nachfolgenden Versuchen bedient habe, wurde stets durch mehrmalige Destillation

vollständig gereinigt. Ich kann zur Kenntniss der physikalischen Eigenschaften der prächtig purpurrothen Flüssigkeit nur hinzufügen, dass ich bei einer Siedepunktsbestimmung die Siedetemperatur 117,6 bei 753 Mm. Barometerstand beobachtet habe, und dass das ganz reine, 4 bis 5 Mal destillirte Product sich in Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel monatelang unverändert hält.

Ich habe zum Ausgangspunkt des Studiums der Einwirkung des Chromsäurechlorids auf organische Substanzen zunächst die sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffe gewählt, weil gleich das erste Glied dieser Reihe, das Benzol, interessante Resultate versprach.

Die Ergebnisse dieses Theiles der Untersuchung sind bereits im Journ. f. prakt. Chem., Bd. **107**, **S.** 331 ff. veröffentlicht.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Naphtalin.

Käufliches Naphtalin wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und durch Sublimation vollständig gereinigt. Das reine Naphtalin wurde in Eisessig suspendirt, und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt. Die Reaction ist zuerst äusserst stürmisch, doch entweichen keine Gase, allmählich lässt dieselbe nach, und wenn sich, beim jedesmaligen Zusatz der Lösung, die Flüssigkeit nur noch wenig erwärmt, so tritt deutlich der Geruch nach freiem Chlor auf Der ganze Inhalt des Kolbens erstarrt unter dem Erkalten zu einer gelblich-grünen Masse. Beim Behandeln mit Wasser bildet sich eine dunkelgrüne Lösung und ein reichlicher schwefelgelben käsiger Niederschlag. Letzterer wurde auf einem Filter gesammelt und zuerst mit heissem Wasser, dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen. In kaltem Alkohol löste sich ein grosser Theil desselben mit dunkel gelbbrauner Farbe auf, die Lösung hinterliess beim Verdunsten schlecht charakterisirte ölige und harzige Materien von wechselndem Chlorgehalt, wohl verschieden gechlorte Naphtaline. Auf dem Filter blieb ein schön gelbes, entschieden krystallinisches Pulver zurück, welches in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich war, von kochendem Alkohol wurde dasselbe ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirte aus der Lösung in prachtvoll gelben Nadeln. Die Krystallnadeln zeigen unter nicht näher zu beobachtenden Umständen Neigung zu stärkerer Ausbildung der prismatischen Flächen, und erscheinen dann unter dem Mikroskop als breite Blättchen, welche ein Aggregat der ursprünglichen nadelförmigen Krystalle darstellen. Der Körper sublimirt ziemlich leicht in schönen irisirenden Krystallen.

In Capillarröhrchen geschmolzen, zeigt er den Schmelzpunkt 188°.

In Kalilauge löst sich die Verbindung mit schön scharlachrother Farbe auf. Säuren scheiden aus der Auflösung Krystalle von hellgelber Farbe aus. Die Analyse der ursprünglichen Substanz ergab folgende Zahlen:

0,633 Grm. Substanz gaben 1,224 CO_2 und 1,020 H_2O entsprechend 52,7 Proc. C und 1,8 Proc. H.

0,2886 Grm. Substanz gaben 0,5561 CO_2 und 0,0604 H_2O entsprechend 52,5 Proc. C und 2,03 Proc. H.

0,327 Grm. Substanz gaben 0,412 AgCl entsprechend 31,2 Proc. Cl.

0,501 Grm. Substanz gaben 0,634 AgCl entsprechend 31,4 Proc. Cl.

Die Formel $C_{10}H_4Cl_2O_2$
verlangt
52,8 C;
1,78 H;
31,3 Cl.

Nach Analyse und sonstigen Eigenschaften ist also die Verbindung Bichlornaphtochinon, sie entsteht nach der Gleichung:

$$4\ CrO_2Cl_2 + C_{10}H_8 = C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\ Cl.$$

Das Bichlornaphtochinon ist bisher noch nicht aus dem Naphtalin direct erhalten worden. Laurent, der diese Verbindung entdeckte und *oxide de chloroxénaphtose* nannte, erhielt sie durch Oxydation von $C_{10}H_8Cl_4$ mit Salpetersäure. Ihre Eigenschaften hat er ziemlich unvollkommen beschrieben.

E. Depouilly stellte die Verbindung später in grösseren Mengen dar (Ann. Chem. Pharm. **137**, 373). Er gewann dieselbe auf ähnliche Weise, wie Laurent, nur führte er die Chlorirung des Naphtalins durch Salzsäure und chlorsaures Kali aus, während Laurent dazu reines Chlor benutzt hatte. Er nennt den Körper Chloroxynaphtalinchlorür und die daraus beim Auflösen in Alkalien und Fällen mit Salzsäure entstehende Säure: Chloroxynaphtalinsäure; die Eigenschaften dieser letzteren, sowie die ihrer Salze, werden hierbei gut beschrieben.

Der letzte Bearbeiter des genannten Chloroxynaphtalinchlorürs war Gräbe (siehe dessen Habilitationsschrift über Naphtalin, Berlin, L. Schade 1869).

Er verwarf die früheren Darstellungsweisen als ungeeignet, und gewann die Verbindung aus Binitronaphtylalkohol, dessen Salze, von Martius in die Technik eingeführt, als Naphtalingelb in den Handel kommen.

Aus diesem Körper entsteht das Chloroxynaphtalinchlorür in derselben Weise, wie Chloranil aus Phenol, durch Behandlung mit dem drei- bis vierfachen Gewicht chlorsauren Kalis und roher Salzsäure.

Gräbe weist nach, dass das Chloroxynaphtalinchlorür sich vollständig analog den gechlorten Chinonen aus Benzol verhält. Er stellte das entsprechende Hydrochinon und aus diesem den Acetyläther dar; auch das Verhalten gegen schwefligsaure Salze wurde von ihm studirt und Analogien der entstehenden Verbindungen mit den thiochronsauren und euthiochronsauren Salzen nachgewiesen. Gräbe schlug für die Verbindung den Namen Bichlornaphtochinon vor und beobachtete den Schmelzpunkt 189°.

Das aus Naphtalin direct mit Chromsäurechlorid dargestellte Bichlornaphtochinon schmolz, wie schon erwähnt, bei 188°.

Das aus der scharlachrothen Lösung in Alkalien durch Zusatz von verdünnten Säuren gefällte, hellgelbe, krystallinische Pulver war in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst die neue Verbindung auf, und aus der Lösung wird dieselbe durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Die mit Alkalien gebildeten Salze sind in Wasser leicht löslich; das Kalksalz und das Barytsalz bilden schöne orangefarbene schwer lösliche Niederschläge; durch Silber-, Kupfer- und Bleilösungen entstehen dunkel gefärbte fast unlösliche Niederschläge. Die Säure selbst sublimirt in hellgelben glänzenden Prismen.

Die Chloroxynaphtalinsäure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_5ClO_3$; sie entspricht also der Chloranilsäure aus Tetrachlorchinon, indem bei beiden Reactionen die Hälfte des Chlors durch Hydroxyl ersetzt wird.

$$C_6Cl_4O_2 \text{ giebt } C_6Cl_2O_2(HO)_2 \text{ und}$$
$$C_{10}H_4Cl_2O_2 \text{ giebt } C_{10}H_4ClO_2(HO).$$

Die Chloroxynaphtalinsäure wurde ausserdem durch eine Chlorbestimmung mit der auf anderem Wege dargestellten identificirt; es gaben 0,403 Substanz 0,275 AgCl, entsprechend 16,8 Proc. Cl; die Formel verlangt 17,0.

Chloroxynaphtalinsaures Kali lieferte beim Erhitzen ein Sublimat von langen schneeweissen Nadeln; dieselben zeigten den Schmelzpunkt 129°, lösten sich beim Kochen mit Wasser langsam auf, und die entstehende Säure schmolz bei 179°, die weissen Krystalle waren also Phtalsäureanhydrid, entstanden nach der Gleichung

$$C_{10}H_4Cl(OK)O_2 = C_8H_4O_3 + KCl + C_2;$$

eine Reaction, welche ebenfallls bei der auf anderem Wege dargestellten Chloroxynaphtalinsäure bereits beobachtet worden ist.

Ich halte die vorhin beschriebene Darstellungsweise des Bichlornaphtochinon für die entschieden einfachste und bequemste.

Es ist mir so gelungen, das Gewicht des angewendeten Naphtalin an Bichlornaphtochinon als Ausbeute zu erhalten, und die so er-

leichterte Darstellungsweise dieses interessanten Körpers hat mich veranlasst, einige weitere Untersuchungen mit demselben vorzunehmen. Wenn auch dieselben noch nicht vollständig abgeschlossen sind und ihre Resultate der vorliegenden Abhandlung ferner liegen, so will ich doch bemerken, dass das Bichlornaphtochinon mit Cyankalium und mit Rhodankalium wohl charakterisirte neue Substanzen bildet, deren weitere Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Anthracen.

Das Anthracen wurde von Dumas und Laurent entdeckt und zuerst unter dem Namen Paranaphtalin beschrieben, später hat Laurent dasselbe allein weiter untersucht, ebenso Andersen, der das Oxanthracen, $C_{14}H_8O_2$, entdeckte.

Nachdem vor Kurzem Gräbe und Liebermann aus dem Alizarin durch Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen gewannen, dieses als die Stammsubstanz des Alizarins erkannten, und es ihnen sogar gelungen ist, aus Anthracen künstlich Alizarin darzustellen, hat sich eine Reihe von Chemikern der Untersuchung des Anthracens und seiner Derivate von Neuem zugewendet. Das von mir benutzte Material verdanke ich der Güte der Herren Behrend und Schrader, Besitzer der chemischen Fabrik in Altschönefeld bei Leipzig; es ist durch Destillation von schwerem, über 360° siedendem Steinkohlentheeröl gewonnen und nahezu vollkommen rein; es zeigte den Schmelzpunkt 208,5, während reines Anthracen bei 210° schmelzen soll.

Anthracen wurde mit Eisessig zu einem Brei angerieben und die Chromsäurechloridlösung allmählich zugefügt. Die Einwirkung ist bei Weitem nicht so heftig wie beim Benzol und Naphtalin, sie musste vielmehr erst durch schwaches Erwärmen des Gemisches eingeleitet werden; dann aber erhitzt sich der Inhalt des Kolbens rasch bis zum Siedepunkte des Eisessigs und die Flüssigkeit färbt sich grün. Während der Reaction selbst, und so lange überschüssiges Anthracen vorhanden ist, tritt kein freies Chlor auf, am Schluss derselben jedoch, und namentlich beim Eingiessen der Masse in Wasser liess sich Chlor durch den Geruch und seine bleichenden Eigenschaften wahrnehmen.

Das Product der Reaction wurde, wie erwähnt, in kaltes Wasser gegossen und schied sich aus der dunkelgrünen Lösung in hellgelben flockigen Massen aus. Dieselben wurden auf ein Filter gebracht, zuerst wiederholt mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand war schwer aus Lösungsmitteln krystallisirt zu erhalten, er löste sich fast gar nicht, selbst nicht in kochendem Alkohol oder Aether. Nur Benzol und namentlich dessen Ho-

mologe von höheren Siedepunkten nahmen beim Kochen einen geringen Theil der Substanz auf, welcher bei der Abkühlung in hellgelb gefärbten schönen Nadeln auskrystallisirte. Da zur Gewinnung eines für die Analyse hinreichenden Quantums der Substanz sehr bedeutende Quantitäten der Lösungsmittel erforderlich gewesen wären, so versuchte ich eine Reinigung der Verbindung durch Sublimation. Am besten sublimirt man derartige hoch schmelzende Körper vom Boden eines grossen Porzellantiegels aus, in dessen mittlerer Höhe man ein kreisrundes Stück Filtrirpapier einspannt, und dessen obere Oeffnung durch eine zweite Scheibe von geleimtem Papier mit darauf gelegtem Tiegeldeckel verschlossen wird. Die Substanzen sublimiren dann durch das Filtrirpapier hindurch und füllen den oberen Theil des Tiegels zwischen den beiden Papierschichten aus; durch die Filtrirpapierscheibe sind sie vor Verunreinigung mit den stets am Boden des Tiegels zurückbleibenden kohligen Materien geschützt. Bei der Sublimation des Reactionsproductes von Chromsäurechlorid auf Anthracen füllte sich der obere Theil des Tiegels mit prachtvoll glänzenden zolllangen gelben Nadeln, während unmittelbar auf der mittleren Papierscheibe etwas hellere weissgelbe zartwollige Krystallmassen sich abgesetzt hatten, hier und da noch durchschossen von langen gelben Nadeln. Es gelang mir, das erstgenannte Product mechanisch von den minder vollkommen krystallisirten Substanzen zu trennen und in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande zu erhalten. Diese Verbindung ist chlorfrei. Die heller gefärbte und weniger schön sublimirende Verbindung zeigte bei der Vorprüfung einen bedeutenden Chlorgehalt. Leider ist es mir auf keine Weise gelungen, diesen letzteren Körper vollständig von den oben erwähnten gelben Nadeln zu trennen. In allen von mir versuchten Lösungsmitteln wie Eisessig, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroine, Benzol und höher siedenden Oelen, sind beide Verbindungen fast ganz unlöslich, und auch durch mehrfach wiederholte Sublimation gelang es nicht, den chlorhaltigen Körper von dem anderen so zu befreien, dass übereinstimmende Chlorgehalte bei den Analysen, oder selbst eine Homogenität für das bewaffnete Auge zu erzielen gewesen wären. Gleichwohl habe ich diesen Körper durch seine Reactionen mit grosser Wahrscheinlichkeit wenigstens zu fixiren vermocht.

Wenden wir uns zunächst zu der wohl charakterisirten gelben nadelförmigen Verbindung; ich habe mit derselben eine Verbrennung ausgeführt und folgende Zahlen erhalten:

0,231 Grm. Substanz gaben 0,682 CO_2 und 0,085 H_2O entsprechend 0,186 C und 0,0094 H

oder 80,51 Proc. C und 4,06 Proc. H

Die Berechnung nach der Formel $C_{14}H_8O_2$

verlangt

80,8 C

3,84 H

Analyse wie Eigenschaften der Verbindung stimmen mit dem von Andersen durch Behandeln des Anthracens mit Salpetersäure erhaltenen und Oxanthracen genannten Körper überein.

Nach Gräbe und Liebermann, welche diese Verbindungen kürzlich beschrieben haben [1]), ist dieses sogenannte Oxanthracen nichts anderes als Anthrachinon, eine Verbindung, die zum Anthracen genau in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zum Benzol. Ich vermuthete nun gleich, dass der chlorhaltige, weniger gut krystallisirende Körper, welchen ich bei der Sublimation erhielt, ein gechlortes Anthrachinon sein möge, und untersuchte das Verhalten desselben gegen schmelzendes Kali, wobei, wenn Bichloranthrachinon oder Trichloranthrachinon vorhanden war, sich Alizarin oder Purpurin musste nachweisen lassen. Alizarin ist nämlich nach den Untersuchungen Gräbe's und Liebermann's das dem Bichlor- oder Bibromanthrachinon entsprechende Hydroxylderivat, Purpurin die dreifach hydroxylirte Verbindung. Der Erfolg des Versuches hat meinen Erwartungen entsprochen.

Als ich im Oelbade einige Centigramme der möglichst gereinigten chlorhaltigen Verbindung mit überschüssigem Kalihydrat und einigen Tropfen concentrirter Kalilauge auf 260 bis 270° erhitzte, färbte sich die Masse tief indigoblau; beim Verdünnen mit Wasser löste sie sich zu einer prachtvoll purpurvioletten Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure braunrothe Flocken abschied. Letztere vorsichtig zwischen Uhrgläsern sublimirt, lieferten ein schön orange- bis scharlachroth gefärbtes Sublimat. Es stand mir nicht hinreichend Material von Anthracen zur Disposition, um genügende Mengen Alizarin zur Analyse zu erhalten, zumal da im Kleinen das Schmelzen von gechlortem Anthrachinon mit Kali nichts weniger als quantitativ verläuft, vielleicht hat auch der stets noch vorhandene Gehalt an nicht gechlortem Anthrachinon die Ausbeute verringert. Ich konnte daher das künstliche Alizarin mit dem natürlichen zweckmässig nur in seinen Metallsalzverbindungen mit einander vergleichen. Dieser Vergleich lässt sich aber am besten bei den auf der Faser selbst entstandenen Metallverbindungen ausführen. Die Vergleichung der Farbennüancen auf beiden Streifen liess keinen Zweifel an der Identität des künstlichen Alizarins mit dem natürlichen.

Beim Versuche, den Chlorgehalt des chlorhaltigen Reactionspro-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 284.

ductes festzustellen, habe ich nie übereinstimmende Zahlen erhalten können; dieselben blieben in den meisten Fällen unterhalb der Menge, welche die Formel von Bichloranthrachinon verlangt. In einem Falle jedoch ergab die Analyse einen Chlorgehalt, welcher höher war, als der nach der Formel $C_{14}H_6Cl_2O_2$ berechnete.

Ich vermuthe daher, ein Gemenge verschieden hoch gechlorter Anthrachinone unter den Händen gehabt zu haben, eine Annahme, die bei einzelnen Schmelzversuchen mit Kali durch die vom Alizarin abweichende Farbe des Productes, welche mehr purpurroth ohne Stich ins Blaue war, gestützt wird. Es konnte sich aus Trichloranthrachinon Purpurin bilden, indem alle drei Chloratome durch Hydroxyl ersetzt wurden.

Ich zweifle übrigens nicht daran, dass sich durch die Wahl eines anderen Verdünnungsmittels für das Chromsäurechlorid, als Eisessig, ein stets constant gechlortes Chinon werde erhalten lassen, ein Verfahren, welches dann vielleicht für die Technik Bedeutung gewinnen könnte. Es versteht sich, dass man dann die directe Darstellung des Chromsäurechlorids, welche im Grossen erhebliche Missstände mit sich führen würde, vermeiden müsste.

Bichloranthrachinon wird durch Chromsäurechlorid aus dem Anthracen vollständig analog der Gewinnung von Bichlornaphtochinon aus Naphtalin erhalten:

$$4\,CrO_2Cl_2 + C_{14}H_{10} = C_{14}H_6Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\,Cl.$$

Es ist schwer einzusehen, weshalb beim Anthracen ein Theil der Reaction anders verläuft, weshalb eine nicht unerhebliche Menge chlorfreies Anthrachinon und nicht wie beim Benzol und Naphtalin ausschliesslich ein Chlorsubstitutionsproduct desselben entsteht. Vielleicht haben wir hier einen Fall vor uns, in welchem die beiden verschiedenen Einflüsse, die das Chromsäurechlorid auf organische Substanzen ausübt, bei einer bestimmten Temperatur nicht gleichzeitig, sondern nach einander vor sich gehen, in diesem Falle also zuerst eine Chlorung und dann die Oxydation. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass im Anfange der Reaction die Farbe des Gemisches noch nicht in die grüne übergeht und dass ein Geruch nach Chlor in dieser Phase durchaus nicht wahrzunehmen ist. Später, wenn sich die Flüssigkeit stark erwärmt, tritt der letztere deutlich hervor und die Farbe geht rasch in die grüne über. Alle diese Beobachtungen sprechen für folgende Erklärung der Reaction.

Im Anfange der Einwirkung wird zweifach und zum Theil auch vierfach gechlortes Anthracen gebildet; ersteres liefert, wie Gräbe und Liebermann bei den Bromderivaten nachwiesen, bei der Oxydation chlorfreies Anthrachinon, während aus letzterem Bichloranthrachinon oder ähnliche Derivate gebildet werden konnten

Gegen diese Auffassung spräche allerdings das beobachtete Verhalten des Chromsäurechlorids gegen Benzol und Naphtalin.

Hier ist die chlorirende und oxydirende Wirkung des Reactionsgemisches stets eine gleichzeitige. Vielleicht trägt die bedeutend höhere, durch die Reaction entwickelte Temperatur bei diesen Körpern dazu bei, die Verbindung dem Chlor und Sauerstoff gleichzeitig zugängig zu machen.

Eine andere Schwierigkeit der Erklärung der Reaction von Chromsäurechlorid auf Anthracen liegt, wenn man annimmt, dass zunächst nur Chlor einwirke, in der Frage, was dann aus dem Chromsäurerest CrO_2 wird, bis er seine oxydirende Thätigkeit ausüben kann? Man könnte hier die Vermuthung aufstellen, dass er mit der Essigsäure oder mit unzersetzt gebliebenem Anthracen eine Verbindung eingehe, welche später durch die höhere Temperatur zersetzt werde, wobei dann der oxydirende Einfluss nachträglich zur Geltung käme. Ich möchte mich mehr zu der einfachen Ansicht hinneigen, dass wirklich das Chromsäurechloridmolekül zuerst in Cl_2 und CrO_2 zerfällt; letzteres kann bekanntlich für sich bestehen und ist in Eisessig mit gelbbrauner Farbe löslich, und wirklich entspricht die Färbung des Gemisches in der ersten Phase der Reaction diesem Farbenton.

Die essigsaure Chromperoxydlösung wird natürlich in der Hitze unter Reduction zu Cr_2O_3 oxydirende Wirkungen äussern.

Das Anthracen, Naphtalin und Benzol, welche in ihrer empirischen Formel eine Zusammensetzungsdifferenz von C_4H_2 zeigen:

$$C_6H_6$$
$$C_{10}H_8$$
$$C_{14}H_{10}$$

werden, wie wir gesehen haben, von Chromsäurechlorid in ganz gleicher Weise verändert. Es werden jedesmal vier Moleküle dieses Körpers verbraucht, und bei allen Verbindungen, abgesehen von den eintretenden Chloratomen, treten zwei Wasserstoffe für zwei Sauerstoffe ein.

Diese beiden Sauerstoffe scheinen also zusammen statt vierwerthig nur zweiwerthig aufzutreten, und charakterisiren dadurch jene eigenthümliche Classe von organischen Verbindungen, welche man in neuerer Zeit mit dem allgemeinen Namen Chinone bezeichnet, da sie in ihrem ganzen Verhalten dem schon lange bekannten Chinon aus Chinasäure sich vollkommen analog zeigen.

Es würde hier zu weit führen, die vielfachen bei allen Körpern dieser Gruppe ganz ähnlich verlaufenden Reactionen neben einander zu stellen. Ich begnüge mich, hier noch einmal die Gleichungen, nach denen sie aus den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen entste-

hen, anzuführen, um die vollständige Conformität ihrer Bildungsweise darzuthun.

$$4\,CrO_2Cl_2 + C_6H_6 = C_6HCl_3O_2 + 2\,CrO_3 + 5\,HCl$$
$$4\,CrO_2Cl_2 + C_{10}H_8 = C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\,Cl$$
$$4\,CrO_2Cl_2 + C_{14}H_{10} = C_{14}H_6Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\,Cl$$

Bei allen diesen Kohlenwasserstoffen sehen wir also das Chromsäurechlorid dieselben unter Bildung gechlorter sogenannter Chinone verändern. Ganz anders verläuft die Reaction bei solchen Kohlenwasserstoffen, welche Substitutionsproducte des Benzols sind, und durch Ersetzung einzelner Wasserstoffatome desselben durch Alkoholradicale entstanden gedacht werden müssen.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Toluol.

Das Toluol des Steinkohlentheers, jetzt allgemein als Methylbenzol erkannt und von Fittig synthetisch aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium dargestellt, ist der bei 110 bis 111° siedende Bestandtheil der leichten Theeröle und lässt sich aus diesen durch wiederholt fractionirte Destillationen ziemlich leicht rein gewinnen. Das zu meinen Versuchen benutzte Toluol habe ich aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen; es ging bei der Rectification zwischen 110 und 112° bis zum letzten Tropfen über.

Ich hatte erwartet, dass die Einwirkung des Chromsäurechlorids entweder in der Weise verlaufen würde, dass die Seitenkette oxydirt resp. zu Carboxyl verbrannt und Chlor in das Benzolradical eintreten würde, oder dass sich letzteres allein oxydire und chlorire, und die Seitenkette unverändert bleibe. Im ersteren Falle wäre die Bildung einer der isomeren Chlorbenzoësäuren: Chlorbenzoësäure, Chlorsalylsäure oder Chlordracylsäure zu erwarten gewesen, im letzteren hätte die Bildung von mehr oder weniger gechlorten Toluchinonen stattfinden müssen. Die Reaction ist aber, wie wir sehen werden, ganz anders verlaufen.

Toluol wurde in dem gleichen Volumen Eisessig gelöst und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt; die Flüssigkeit erwärmte sich ziemlich stark, doch war die Reaction nicht so heftig, wie beim Benzol. Mit dem Eintragen der Chromsäurechloridlösung wurde fortgefahren, bis dieselbe keine neue Erwärmung hervorbrachte und die grüne Farbe der Flüssigkeit in Braun überging. Die Masse wurde dann in viel Wasser gegossen und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung blieb eine reichliche Krystallisation

zurück, welche sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löste; beim Erkalten krystallisirte aus der wässerigen Flüssigkeit eine reichliche Menge einer noch ziemlich schmutzig weiss aussehenden Substanz, die durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, worin sie sehr leicht löslich war, Wiederausfällen durch Salzsäure und zuletzt durch Sublimation gereinigt wurde. Das blendend weisse Sublimat krystallisirte in den bekannten Formen der Benzoësäure. Eine kleine Menge der Substanz in einem Glasröhrchen mit kaustischem Kalk geglüht, gab nach dem Auflösen und Ansäuern mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, die Substanz war also frei von Chlor und die Reaction mithin anders verlaufen, wie ich erwartet hatte. Eine Revision des Versuchs gab den verlangten Aufschluss. Als von Neuem Chromsäurechloridlösung vorsichtig mit Toluol gemischt wurde, ging nach Abdestilliren des überschüssig angewendeten Toluols und des Eisessigs unter reichlicher Salzsäureentwickelung zunächst eine stechend riechende und mit Wasser, wenigstens im ersten Moment, nicht mischbare Flüssigkeit über. Nachdem der Siedepunkt über 200° gestiegen war und weitergehende Zersetzung einzutreten schien, wurde der Rückstand in der Retorte mit Aether erschöpft, die ätherische Lösung abgehoben und vorsichtig zur Trockne verdunstet. Der Rückstand bildete ein Aggregat von weichen, concentrisch gruppirten, säulenförmigen Krystallen, welche bei sehr niederer Temperatur schmolzen und in kaltem Wasser unlöslich waren, sich aber beim Kochen mit viel Wasser allmählich lösten. Aus der Lösung krystallisirten glänzende weisse, sehr dünne, biegsame Nadeln und Blätter, sehr ähnlich der Benzoësäure.

Der Schmelzpunkt der durch Aether aufgenommenen Substanz war, im Capillarröhrchen bestimmt, 41°; nach der Behandlung mit Wasser und dem Auskrystallisiren schmolz der Körper bei 120°; auch diese Substanz erwies sich bei der Vorprüfung im Glasröhrchen mit Kalk als chlorfrei. Sowohl die zuerst erhaltene als die nach dem letzten Verfahren dargestellten Säuren wurden durch Sublimation gereinigt und der Analyse unterworfen.

0,2122 Grm. Substanz gaben 0,549 CO_2 oder 0,149 C entsprechend 70,2 Proc., und 0,1095 H_2O oder 0,0121 H entsprechend 5,7 Proc. H.

0,374 Grm. Substanz gaben 0,946 CO_2 oder 0,258 C entsprechend 68,9 Proc. C, und 1845 H_2O oder 0,0205 H entsprechend 5,5 Proc. H

Die Formel $C_7H_6O_2$ verlangt 68,8 Proc. C und 4,9 Proc. H.

Ich habe zur Constatirung der Identität der Säure noch das Kalksalz untersucht. Reiner kohlensaurer Kalk löste sich unter Aufbrausen ziemlich leicht in einer heiss gesättigten Lösung der

Säure auf; beim Abdampfen krystallisirte die vom überschüssigen kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung in seideglänzenden Prismen.

0,501 Grm. derselben wurden im Platintiegel heftig geglüht, dann nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht. Sie hinterliessen 0,0852 Grm. ϾaO entsprechend 17,00 Proc.;

die Formel: $\left.\begin{matrix} C_6H_5COO \\ C_6H_5COO \end{matrix}\right\}$ Ͼa + 3 H_2O verlangt 17,1 Proc. ϾaO.

Die Substanz ist also unzweifelhaft Benzoësäure; auch das Kalksalz stimmt nach Analyse und sonstigen Eigenschaften vollkommen damit überein.

Wohin war also das Chlor des Chromsäurechlorids gekommen? Unter den Zersetzungsproducten der Eirwirkung des Chromsäurechlorids auf Toluol war keine organische Substanz, welche chlorhaltig gewesen wäre, aufzufinden. Das Product der Reaction enthielt das Chlor nur an Chrom gebunden, und ausserdem hatte ich bei der Wiederholung des Versuchs und der directen Destillation des Reactionsproductes massenhaftes Auftreten von Salzsäuredämpfen constatirt. Es ist klar, dass die Einwirkung in mehreren auf einander folgenden Phasen sich vollzogen hat. Die ganze Einwirkung hat ausschliesslich die Seitenkette, aber niemals den ursprünglichen Benzolkern berührt. Im Anfange der Reaction wurde diese Seitenkette so verändert, dass von den drei Wasserstoffatomen des Methyls zwei durch ein Sauerstoffatom und das dritte durch Chlor substituirt wurden:

$$C_6H_5.CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.COCl + 3HCl + Cr_2O_5.$$

Das entstandene Benzoylchlorid zerlegte sich mit dem vorhandenen Eisessig in Acetylbenzoylanhydrid im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3COOH + C_6H_5COCl = \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Das Gemisch der Säureanhydride zerfällt unter dem Einflusse der Wärme in Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid:

$$2\left\{\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\right\}O.$$

Das Benzoësäureanhydrid nimmt endlich beim Kochen mit Wasser die Elemente desselben auf und verwandelt sich dadurch in Benzoësäure nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}O + H_2O = 2(C_6H_5COOH).$$

Eine ganz ähnliche Reaction, wie beim Toluol, beobachten wir bei allen durch Alkoholradicale substituirten Benzolderivaten; nie-

mals tritt hierbei Chlor in den Benzolkern ein und stets ist das Endproduct der Reaction eine Verbindung, welche als ein durch Oxydation der Seitenkette entstandenes Derivat, aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff angesehen werden muss. Das eigenthümliche Verhalten des Benzols gegenüber diesen Kohlenwasserstoffen giebt uns ein Mittel an die Hand, selbst kleine Quantitäten des ersteren in anderen Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Die bisher gebräuchliche Methode der Benzolnachweisung durch Nitriren, Reduction und später Behandlung des Amidoderivates mit Chlorkalk oder ähnlichen oxydirenden Agentien konnte jedenfalls nicht dazu dienen, in grösseren Mengen von Toluol oder höheren homologen Kohlenwasserstoffen kleinere Quantitäten von Benzol nachzuweisen, da ja das Toluol in dieser Beziehung ähnliche Reactionen giebt. Ebensowenig gelingt es, durch Auskrystallisirenlassen in der Kälte das Benzol mit Sicherheit in anderen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen. Ganz leicht gelingt die Nachweisung des Benzols, selbst in grossen Mengen homologer Kohlenwasserstoffe, nach dem folgenden Verfahren.

In der früher beschriebenen Weise wird der fragliche Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst und mit Chromsäurechloridlösung oxydirt; das in Wasser gegossene Reactionsproduct wird am besten mit Benzol selbst oder irgend einem anderen Steinkohlenöl ausgeschüttelt und die abgehobene Lösung zur Entfernung des Lösungsmittels abdestillirt. Die kleinste Spur von Benzol im ursprünglichen Kohlenwasserstoff verräth sich sofort bei Behandlung des Products mit mässig erwärmter concentrirter Kalilauge, durch die unter dem Mikroskop unverkennbaren langen, schön violett-rothen Nadeln von Chloranilsäure. Die Reaction tritt, wie ich beobachtet habe, noch ganz deutlich ein, wenn nur geringe Mengen Benzol dem höheren Kohlenwasserstoffe beigemengt waren.

Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Xylol.

Das Xylol des Steinkohlentheeröls ist, wie die schönen Untersuchungen von Fittig und Anderen nachgewiesen haben, zwar stets Dimethylbenzol

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

und niemals Aethylbenzol

$$C_6H_5.C_2H_5,$$

jedoch darum nichtsdestoweniger kein homogener Körper; es giebt vielmehr feinere Isomerien, welche uns bis jetzt schon drei, vollständig von einander verschiedene Modificationen des Dimethylben-

zols kennen gelehrt haben. Wesentlich verschieden verhalten sich diese drei Dimethylbenzole oxydirenden Agentien gegenüber.

Von den Oxydationsmitteln wirken Salpetersäure und Chromsäure durchaus verschieden: während die letztere, resp. ein Oxydationsgemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, fast immer beide Methylatome des Dimethylbenzols zu Carboxyl verbrennt, gelingt es durch Salpetersäure leicht, nur ein Methylatom zu oxydiren.

Das Xylol des Steinkohlentheers ist ein Gemisch von überwiegend Isoxylol mit Xylol; in neuerer Zeit ist von Fittig noch eine dritte Modification des Dimethylbenzols: das Orthoxylol in demselben aufgefunden worden. — Xylol liefert bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure Toluylsäure von 176° Schmelzpunkt. Isoxylol hat bisher durch Salpetersäure überhaupt nicht oxydirt werden können, und Orthoxylol, in grösseren Mengen durch Destillation der Paraxylylsäure mit Kalk darstellbar, wird durch Salpetersäure zu Orthotoluylsäure von 102° Schmelzpunkt oxydirt. Fittig schliesst aus dem Umstande, dass Ahrend bei der Oxydation des Steinkohlentheerxylols durch Salpetersäure eine der Orthotoluylsäure ähnliche und gegen 102° schmelzende Säure erhielt, dass der Steinkohlentheer auch unter Umständen Orthoxylol enthalte. Durch Oxydation mit Chromsäure ist bisher noch aus keinem Xylol eine der Toluylsäure entsprechende Säure erhalten worden; es werden vielmehr stets beide Methylatome afficirt.

Aus Xylol bildet sich so die unschmelzbare, in Wasser fast ganz unlösliche Terephtalsäure, während das Isoxylol eine dieser sehr ähnliche, über 300° schmelzende und in Wasser etwas leichter lösliche Säure, die Isophtalsäure, liefert. Orthoxylol wird bei der Oxydation wahrscheinlich gänzlich, und unter Auftreten von viel Essigsäure, zerstört. Fittig hat aber nachgewiesen, dass auch die auf anderen Wegen dargestellte reine Phtalsäure die Einwirkung eines Oxydationsgemisches von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht erträgt, sondern unter Auftreten von Essigsäure vollständig zerstört wird.

Xylol aus der chemischen Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt, von 137 bis 140° siedend, wurde in dem gleichen Volumen Eisessig gelöst und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt. Die Reaction verlief etwas heftiger, als beim Toluol. Als zugefügtes Chromsäurechlorid keine weitere Aenderung hervorbrachte, wurde die Lösung in Wasser gegossen und die grüne wässerige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes, stark riechendes Oel, welches nach einiger Zeit zu weichen, undeutlichen Krystallen er-

starrte. Beim anhaltenden Kochen mit sehr viel Wasser lösten sich dieselben auf, und aus der klaren filtrirten Lösung schieden sich schöne weisse, glänzende Nadeln ab. Dieselben wurden mehrmals in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder ausgeschieden; schliesslich noch einmal aus viel kochendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Die Säure schmolz im Capillarröhrchen bei 175° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1435 Grm. Substanz gaben 0,367 CO_2 entsprechend 0,1009 C und 0,082 H_2O oder 0,009 H, entsprechend 70,3 Proc. C und 6,2 Proc. H.

0,411 Grm. Substanz gaben 1,063 CO_2 oder 0,290 C und 0,247 H_2O oder 0,0274 H, entsprechend 70,59 C und 6,6 H.

Die Formel $C_8H_8O_2$ oder $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ verlangt 70,5 C und 5,9 H.

Die Schwerlöslichkeit der Säure im Wasser, der Schmelzpunkt und die Analyse charakterisiren dieselbe als die gewöhnliche Toluylsäure. Ich habe einige ihrer Salze dargestellt und auch hier die Identität der Säuren bestätigt gefunden. Das Kalisalz krystallisirte in mikroskopischen Nadeln, und eine Quantität desselben, über Schwefelsäure getrocknet, verlor beim Trocknen im Luftbade bei 100° nichts am Gewicht, das Salz war also wasserfrei. Das Kalksalz krystallisirte in langen seideglänzenden Prismen, sehr ähnlich dem benzoësauren Kalk.

Schon der Umstand, dass sich durch die Einwirkung des Chromsäurechlorids keine Dicarbonsäure gebildet hat, während doch sonst in allen Modificationen des Dimethylbenzols bei der Oxydation durch Chromsäure beide Seitenketten in Carboxyl verwandelt werden, und die Monocarbonsäuren nur durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten werden können, zeigt, dass hier keine einfache oxydirende Wirkung überhaupt vorliegt. Es ist mir hier nicht gelungen, das muthmaasslich zuerst entstehende Säurechlorid und das daraus sich unter Mitwirkung des Eisessigs bildende Säureanhydrid zu isoliren. Die aus der ätherischen Lösung zuerst ausgeschiedenen weichen Krystalle erinnern durch ihren sehr niedrigen Schmelzpunkt (unter 100°) an die Eigenschaften des Toluylsäureanhydrids, doch habe ich dieselben, selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether nicht in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten können. Jedenfalls verläuft aber auch hier die Einwirkung des Chromsäurechlorids nach einander im Sinne folgender Gleichungen:

$$2\,CrO_2Cl_2 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COCl\\CH_3\end{cases} + 3\,HCl + Cr_2O_3.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COCl\\CH_3\end{matrix}\right. + CH_3COOH = \left.\begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O\right] = \left.\begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\HC_3\end{matrix}\right.\\C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.\\C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O + H_2O = 2\,C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix}\right..$$

Ich habe früher bei Veröffentlichung einer vorläufigen Notiz über diese Arbeit (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 635) angegeben, auch Terephtalsäure bei Behandlung des Xylol mit Chromsäurechlorid beobachtet zu haben. Das hat sich hernach als ein Irrthum herausgestellt, welcher durch die ungemeine Schwerlöslichkeit der Toluylsäure in kochendem Wasser veranlasst war.

Dass sich bei unserer Reaction nur Toluylsäure gebildet hat, giebt zu der Vermuthung Anlass, dass eine dem Isoxylol entsprechende Toluylsäure überhaupt nicht existirt. Aus reinem Isoxylol erhält man, wie früher erwähnt, durch verdünnte Salpetersäure gar kein Oxydationsproduct, durch Chromsäure, die wohl charakterisirte Isophtalsäure. Bei unserer Reaction war aber das Isoxylol in gleicher Weise, wie das Xylol oxydirt worden, und, da keine Spur von Isophtalsäure oder einer anderen Dicarbonsäure aufgefunden werden konnte, offenbar nur an einem seiner Methylatome. Die entstehende Toluylsäure war aber, trotz allen Suchens nach einer etwaigen isomeren Modification, vollkommen homogen, und wie Analysen, Schmelzpunkt und Eigenschaften der Salze zeigen, von grosser Reinheit und durchaus identisch mit der gewöhnlichen Toluylsäure. Xylol und Isoxylol scheinen also bei gemässigter Oxydation dieselbe Toluylsäure zu geben. Ich werde später versuchen festzustellen, ob Orthoxylol, durch Erhitzen von Paraxylylsäure mit Kalk erhalten, bei Behandlung mit Chromsäurechlorid die von Fittig durch Behandlung mit Salpetersäure aufgefundene Orthotoluylsäure giebt.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Mesitylen.

Von den vielfachen, bereits benannten Kohlenwasserstoffen C_9H_{12} schien es zunächst zweckmässig, einen zu wählen, welcher drei Seitenketten enthält. Das Pseudocumol aus Steinkohlentheer besteht aus mehreren solchen Trimethylbenzolen, nichtsdestoweniger

wurde dasselbe zum Versuche nicht verwendet, weil die verschiedenen Trimethylbenzole in demselben bei der Oxydation auch verschiedene Säuren bilden. Es lag dagegen nahe, die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf das vollkommen rein zu erhaltende Mesitylen zu studiren. Mesitylen entsteht bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton:

$$3\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} CO \Big] = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

Drei Moleküle Aceton geben nach vorstehender Gleichung drei Moleküle Wasser ab und condensiren sich dabei zu jenem höchst interessanten Kohlenwasserstoff, welcher in allen seinen Reactionen sich vollständig wie ein sogenannter aromatischer Kohlenwasserstoff, wie Trimethylbenzol, verhält, und der ja auch in dem Pseudocumol, dem bei 169° siedenden Theile des leichten Steinkohlentheeröls wirklich enthalten ist. Mesitylen liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure Mesitylensäure, indem ein Methylatom desselben zu Carboxyl verbrannt wird:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + O_3 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\COOH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Bei der Oxydation durch Chromsäure liefert das Mesitylen durch successive weitere Oxydation

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\\COOH\end{matrix}\right. \text{Uvitinsäure (oder Mesidinsäure)}$$

und

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right. \text{Trimesinsäure.}$$

Uvitinsäure wurde von Fink und später von Baeyer auch aus Brenztraubensäure $CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$ durch Behandeln mit Barythydrat erhalten, und diese Reaction wird als Hauptbeweis für die Constitution der Brenztraubensäure als eines Acetons, in welchem eine Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt ist, betrachtet.

Wäre die Umsetzung der Brenztraubensäure in Uvitinsäure der des Aceton in Mesitylen vollständig analog, so hätte nicht Uvitinsäure, sondern Trimesinsäure entstehen müssen:

$$3\left[\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right\} CO \Big] = C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

Dass die Reaction anders verläuft und ein Methylatom erhalten bleibt, obgleich sogar direct Sauerstoff bei derselben frei werden muss, ist vollständig unerklärlich und spricht dafür, dass die Brenztraubensäure anders aufgefasst werden muss.

Als ich Mesitylen mit dem gleichen Volumen Eisessig mischen wollte, bemerkte ich die auffallende Thatsache, dass dasselbe darin vollkommen unlöslich ist. Ich glaubte hierauf ein Verfahren stützen zu können, das Mesitylen von den anderen isomeren Trimethylbenzolen im Pseudocumol des Steinkohlentheeröls zu trennen, fand aber, dass auch diese, im Gegensatze zu fast allen anderen Kohlenwasserstoffen, in Eisessig äusserst schwer löslich sind. Die Chromsäurechloridlösung wirkte in Folge dieses Umstandes mit fast explosionsartiger Heftigkeit auf das Mesitylen ein. Man darf nur einzelne und ganz kleine Tropfen der Chromsäurechloridlösung, am besten durch einen Capillarröhrchenheber auf das Mesitylen einwirken lassen, jedes Tröpfchen bringt darin ein Zischen, wie glühendes Eisen in Wasser hervor. Das Product der Reaction wurde, wenn Chromsäurechlorid nicht weiter einwirkte, in Wasser gegossen, und die grüne Lösung, wie früher, mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Verdunsten eine grünlich-gelb gefärbte weiche Krystallmasse, im Wasserbade schmelzend und von höchst charakteristischem kampferartig stechenden Geruche. Ich habe diese Substanz auch durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether leider nicht rein erhalten können; sie erwies sich aber bei der qualitativen Prüfung als chlorfrei. Mehrfach damit ausgeführte Verbrennungen ergaben unbrauchbare Resultate, auch der Schmelzpunkt schwankte zwischen 46 und 98°. Dieses muthmaassliche Anhydrid der später zu beschreibenden Säure ist selbst bei anhaltendem Kochen mit Wasser äusserst schwer zersetzlich, nur durch längere Behandlung mit verdünnter kochender Natronlauge gelingt es, dasselbe vollständig in Lösung zu bringen. Durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Auswaschen und mehrfaches Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Wasser erhielt ich eine, in haarfeinen Nadeln krystallisirende Säure. In Alkohol war dieselbe sehr leicht löslich; versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so krystallisirt die Säure in länglichen Blättchen und Nadeln, täuschend ähnlich der Benzoësäure. Der Schmelzpunkt der Säure, im Capillarröhrchen bestimmt, liegt bei 164,5°.

Bei der Analyse ergab dieselbe folgende Zahlen:

0,205 Grm. Substanz gaben 0,543 CO_2 entsprechend 0,148 C oder 72,2 Proc., und 0,125 H_2O oder 0,014 H entsprechend 6,8 Proc. H.

0,263 Grm. Substanz gaben 0,696 CO_2 oder 0,190 C entsprechend 72,3 Proc., und 0,159 H_2O oder 0,177 H entsprechend 6,7 Proc. H.

Die Formel: $C_9H_{10}O_2$ oder $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$ verlangt 72,0 C und 6,6 Proc. H.

Die Säure ist also Mesitylensäure; auch die von mir untersuchten Salze derselben stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften mit den von Fittig durch Oxydation des Mesitylens mit Salpetersäure erhaltenen überein. Das Kalksalz war wasserfrei und in Wasser ziemlich löslich, das Silbersalz war sehr schwer löslich und krystallisirte in farblosen feinen Nadeln.

Auch hier ist also die Wirkung des Chromsäurechlorids durchaus von der der Chromsäure verschieden. Letztere oxydirt das Mesitylen nach allen Beobachtungen stets zu Uvitinsäure und demnächst zu Trimesinsäure, während die von mir erhaltene Mesitylensäure aus dem Kohlenwasserstoff bisher nur durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure erhalten worden ist. Diese Thatsache, im Vereine mit der Beobachtung des kampferartig stechenden, leicht schmelzenden Zwischenproducts berechtigen zu der Annahme, dass auch hier die Reaction vollständig analog derjenigen beim Toluol und beim Xylol verlaufen ist.

$$2\,CrO_2Cl + C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\COCl\end{matrix}\right. + 3\,HCl + Cr_2O_3.$$

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\COCl\end{matrix}\right. + CH_3.COOH = \left.\begin{matrix}C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO\end{matrix}\right.\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\CO\end{matrix}\right.\\CH_3.CO\end{matrix}\right\}O\right] \quad \left.\begin{matrix}C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO\end{matrix}\right.\\|\\C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO\end{matrix}\right.\\C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O + H_2O = 2\,C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3.\\COOH\end{matrix}\right.$$

Ich beabsichtige später auch die anderen Modificationen des Trimethylbenzols der Einwirkung des Chromsäurechlorids zu unterwerfen und bin überzeugt, dass auch bei diesen nur eine Methylgruppe angegriffen werden wird, und aus Trimethylbenzol eine der

Mesitylensäure isomere oder damit identische Säure erhalten werden muss.

Es ist sehr interessant, die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch complicirt zusammengesetzte Alkoholradicale vertreten sind. Voraussichtlich wird bei diesen nicht wie durch andere Oxydationsmittel die Seitenkette vollständig bis zu Carboxyl verbrannt werden, sondern sich ebenfalls zuerst durch Vertretung der Gruppe H_3 durch OCl ein Säurechlorid bilden, in welchem dann später das Chlor unter Bildung der Säure durch Hydroxyl vertreten wird. Verläuft die Reaction in diesem Sinne, so ist beispielsweise aus Aethylbenzol die Bildung von Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure) zu erwarten; Cumol aus Cuminsäure würde Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure bilden; Amylbenzol würde zu einer bisher unbekannten Säure oxydirt werden u. s. w. Die Zahl der bisher noch nicht beobachteten, nach diesem Verfahren aber darstellbaren aromatischen Säuren steigt noch bedeutend, wenn man Benzole der Einwirkung des Chromsäurechlorids unterwirft, in denen mehrere Wasserstoffatome durch sogenannte längere Seitenketten vertreten sind. Ich habe bisher leider nicht Gelegenheit gehabt, derartige Versuche auszuführen, da die Kohlenwasserstoffe Aethylbenzol, wirkliches Cumol aus Cuminsäure u. s. w. sehr schwer zu beschaffen sind, und die synthetische Darstellung derselben bei höchst geringen Ausbeuten eine äusserst zeitraubende ist.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Diphenyl.

Um zunächst auch einige anders, als die bisherigen, constituirten aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen, habe ich zunächst nach dem Fittig'schen Verfahren Diphenyl dargestellt. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht bekanntlich bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf in Aether oder Benzol gelöstes Monobrombenzol. Ich habe zum Zwecke der Darstellung desselben 200 Grm. Monobrombenzol in Benzol gelöst und zu der Lösung 60 Grm. in dünne Scheiben geschnittenes, gut gereinigtes Natrium gefügt. Die Einwirkung war zuerst fast gar nicht bemerklich, und selbst nach 24 Stunden hatte sich nur äusserst wenig Bromnatrium ausgeschieden. Erst nach 40 bis 48 Stunden trat etwas lebhaftere Reaction und starke Erwärmung der Flüssigkeit ein, welche durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt wurde. Als keine weitere Einwirkung bemerklich war, wurde die Flüssigkeit von unzersetzt gebliebenem Natrium und dem gebildeten Bromnatrium abgegossen, und für sich der Destillation un-

terworfen. Der zwischen 260° und 280° übergehende Theil wurde besonders aufgefangen und erstarrte in der Vorlage zu einer schneeweissen, weichen, fettig anzufühlenden Krystallmasse von angenehmem Rosengeruch.

Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde die Masse von etwas anhängendem Oel befreit und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Das Diphenyl wurde so in prachtvoll glänzenden Krystallblättern und vollkommen rein erhalten. Ich weiss nicht, ob es schon Anderen aufgefallen ist, dass bei der Darstellung von Diphenyl stets eine dem gebildeten Diphenyl wenigstens gleich grosse Menge eines höher siedenden bromfreien Kohlenwasserstoffes gebildet wird. Bei der oben beschriebenen Darstellung stieg das Thermometer in einem Momente von 281° bis zum Siedepunkte des Quecksilbers, und in der Retorte blieb eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur zähe Masse, aus welcher sich über dem Siedepunkte des Quecksilbers ein farbloser, flüssiger Kohlenwasserstoff destilliren liess, den ich später näher untersuchen werde.

Diphényl wurde in Eisessig gelöst und der Einwirkung der Chromsäurechloridlösung unterworfen. Die Reaction ist ziemlich energisch und die Temperatur steigt bei nicht ganz vorsichtigem Zusatze leicht bis zum Siedepunkte der Essigsäure. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser wird kein fester Körper ausgeschieden, wohl aber erscheinen in der Flüssigkeit schwere röthlichgelbe Oeltröpfchen. Die wässerige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung für sich verdunstet; sie hinterliess eine weiche krystallinische Masse, welche sich in kochendem Wasser bis auf Spuren nicht allzu schwer löste. Die wässerige Lösung schied beim Erkalten zuerst mikroskopische Oeltropfen, dann undeutliche Krystalle ab. Nach mehrfachem Umkrystallisiren nahmen dieselben immer mehr den Charakter der Benzoësäure an, durch mehrfaches Auflösen in Ammoniak, Wiederausfällen mit Salzsäure und endlich durch Sublimation gereinigt, zeigten sie den Schmelzpunkt 120°, und waren auch sonst in jeder Hinsicht mit Benzoësäure identisch.

Das Kalksalz krystallisirt in den bekannten seideglänzenden Prismen u. s. w. Bei einer noch besonders vorgenommenen Prüfung auf Chlor erwies sich die Substanz chlorfrei. Andere greifbare Producte der Reaction von Chromsäurechlorid auf Diphenyl habe ich auf keine Weise, weder aus der wässerigen Flüssigkeit, noch aus der Aetherlösung erhalten können. Es scheint also bei der Reaction Benzoësäure als einziges Product aufzutreten. Interessant ist die Entstehung derselben deshalb, weil Fittig angiebt, dass er das Diphenyl auf keine Weise habe oxydiren können.

Für einen Versuch, die Reaction des Chromsäurechlorids auf Diphenyl zu interpretiren und durch Formelgleichungen darzustellen, fehlt es an jedem Anhalt.

Diphenyl ist $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$. Man kann dasselbe also auffassen als ein Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe C_6H_5 vertreten ist. Ob nun diese aromatische Seitenkette, wie das häufig bei der normalen Oxydation mit complicirten alkoholischen Seitenketten der Fall zu sein pflegt, bis auf ein Kohlenstoffatom vollständig zerstört wird, oder ob das eintretende Carboxyl unter diesen Umständen seine Entstehung der Anwesenheit der Essigsäure verdankt, welche Körper in den ersten Phasen der Reaction entstehen, lässt sich unmöglich feststellen. Die weitere Untersuchung von, dem Diphenyl ähnlich constituirten, Kohlenwasserstoffen, wie Ditolyl, Dibenzyl, Tolan u. s. w. habe ich vorläufig noch nicht aufnehmen können, da die Beschaffung resp. Darstellung auch dieser Körper eine äusserst zeitraubende ist. Ich habe dagegen die Einwirkung des Chromsäurechlorids noch auf einige andere Monosubstitutionsproducte des Benzols zu untersuchen begonnen, und will die dabei beobachteten Thatsachen hier mittheilen, wenn auch noch keine der hierher gehörigen Untersuchungen zum vollständigen Abschluss gelangt ist.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Phenol.

Auf eine Lösung des Phenols in Eisessig wirkt das Chromsäurechlorid äusserst heftig ein. Selbst wenn man beide Körper in durch Eisessig sehr verdünntem Zustande anwendet, ist die Erwärmung sehr beträchtlich und es bilden sich viel harzartige Massen. Das Product der Reaction wurde in Wasser gegossen und schied hier eine grosse Menge eines braungelben, amorphen Körpers ab. Da ich in erster Linie die Bildung von Chloranil oder sonstigen gechlorten Chinonen erwartet hatte, und für diese letzteren Benzol entschieden das geeignetste Lösungsmittel ist, so schüttelte ich direct die wässerige Flüssigkeit, ohne das daraus Ausgeschiedene abzufiltriren, mit Benzol. Die abgehobene, schön goldgelb gefärbte Benzolschicht hinterliess nach dem Abdestilliren eine nicht sehr beträchtliche Menge gelber Krystalle, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, sich als das gewöhnlich bei der chlorenden Oxydation des Phenol entstehende Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon herausstellten. Sie bildeten beim Auflösen in Kalilauge Nadeln von Chloranilsäure u. s. w. Der in Benzol unlösliche Theil des durch Wasser abgeschiedenen Reactionsproducts wurde abfiltrirt und auf

verschiedene Arten zu reinigen versucht. In Alkohol war dasselbe ziemlich leicht mit dunkelbrauner Farbe löslich. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb jedoch eine durchaus unkrystallinische Masse zurück. Dieselbe wurde von Neuem mit Alkohol aufgenommen und durch Wasser gefällt, wobei sich der Körper in Gestalt eines hellgelben, gleichfalls durchaus amorphen Pulvers abschied; in concentrirter Kalilauge war es zum Theil löslich und wurde aus der dunkelgefärbten Lösung durch Salzsäure in braunen Flocken wieder abgeschieden. Auch aus diesem liess sich durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln keine krystallisirende Substanz gewinnen. Ich versuchte nun das hellgelbe Pulver durch Sublimation zu reinigen; auch dies führte nicht zum Ziele, da die Verbindung in geschlossenen Gefässen zu einer schwarzen theerartigen Masse schmolz, welche stechend riechende Dämpfe entwickelte. Wurde der Körper bei Luftzutritt allmählich erhitzt, so trat plötzlich lebhaftes Verglimmen der ganzen Masse ein, während hellgrün gefärbtes, fein vertheiltes Chromoxyd zurückblieb. Ich habe die schlecht charakterisirte Substanz vorläufig nicht weiter untersucht, zumal da dieselbe grosse Aehnlichkeit mit der stets bei Einwirkung von Chromsäure oder von deren Salzen auf Phenol entstehenden, gelben amorphen Substanz hat, und diese letztere gleichfalls bisher nicht als bestimmte chemische Verbindung hat erkannt werden können.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Nitrobenzol.

Da Benzol in sehr glatter Reaction Trichlorchinon gegeben hatte, so erwartete ich, durch die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Nitrobenzol vielleicht ein gechlortes Chinon, welches noch die Nitrogruppe enthielt, zu erhalten. Bekanntlich haben Nitroderivate von Chinon bisher nicht auf directem Wege erhalten werden können. Die einzige bekannte derartige Nitroverbindung, das Dinitrohydrochinon, entsteht durch Spaltung aus Dinitroarbutin, einem nitrirten Glykosid. Chromsäurechlorid in der gewöhnlichen Verdünnung, also mit dem doppelten Volumen Eisessig gemischt, wirkt auf das in Eisessig gelöste Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100^0 durchaus nicht ein; auch bei reinem Nitrobenzol ist bei gewöhnlicher Temperatur gar keine, bei 100^0 nur eine äusserst geringe Einwirkung bemerkbar. Es musste eine Lösung von Chromsäurechlorid in dem gleichen Volumen Eisessig angewendet, und diese mit Nitrobenzol direct in Berührung gebracht werden, um eine, dann allerdings stürmische, Reaction her-

vorzurufen. Das Product der Einwirkung wurde in Wasser gegossen, und die grüne wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Während dieser ganzen Operation machte sich ein, die Augen unerträglich angreifender, sonst nicht unangenehmer Bittermandelölgeruch bemerkbar. Jeder Tropfen der ätherischen Lösung verursachte auf der Haut, selbst an harten Stellen, die heftigsten brennenden Schmerzen; kurz der Körper erwies sich für die Bearbeitung als so unangenehm und namentlich die Augen auf so weite Entfernungen hin gefährdend, dass die Arbeiten mit demselben stets durch Pausen von mehreren Stunden unterbrochen werden mussten. Die fragliche Verbindung scheint im höchsten Grade flüchtig zu sein; selbst wenn die ätherische Lösung sich selbst überlassen und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wurde, war in dem Rückstande keine der höchst prägnanten Eigenschaften mehr zu entdecken, derselbe bestand vielmehr aus einer völlig geruchlosen Krystallmasse, welche sich in viel kochendem Wasser vollständig löste. Nach einiger Zeit schieden sich aus der erkaltenden wässerigen Lösung ziemlich grosse schneeweisse Krystalle aus, welche durch ihre leichte Löslichkeit in Alkalien und unveränderte Ausfällbarkeit durch Säuren aus der alkalischen Lösung den Charakter einer aromatischen Säure bekundeten. Die Substanz erwies sich bei der Vorprüfung als chlorhaltig; das lebhafte Verzischen beim Erhitzen auf Platinblech, sowie die Prüfung mit metallischem Natrium wiesen Stickstoff nach; die erstere Reaction die wahrscheinliche Anwesenheit der Nitrogruppe NO_2. Die Substanz zeigte im Capillarröhrchen 218 bis 220° Schmelzpunkt.

Diese und sonstige bisher beobachtete Eigenschaften der Verbindung kommen der Trichlornitrobenzoësäure zu, analysirt habe ich dieselbe noch nicht, da das unvermeidliche Auftreten der flüchtigen Verbindung bei der Darstellung der Säure mich die Beschaffung von mehr Material zu scheuen zwang. Ich werde jedoch die Untersuchung in kürzester Zeit wieder aufnehmen. Ich bemerke noch, dass es mir auch durch Destillation des Reactionsgemisches für sich und mit Wasserdämpfen, trotz starker Abkühlung der Vorlagen, nicht gelungen ist, des flüchtigen Körpers habhaft zu werden.

Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Nitrobenzol zu interpretiren kann ich bis jetzt keinen Versuch machen, da augenscheinlich der erwähnte flüchtige Körper, welchen zu bestimmen mir bisher nicht gelungen ist, das Hauptproduct der Reaction ausmacht, wenigstens habe ich die eben andeutungsweise beschriebene Säure nur in sehr geringer Menge erhalten.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Anilin (Amidobenzol).

Die Einwirkung der gewöhnlichen Chromsäurechloridlösung auf, in Eisessig gelöstes, essigsaures Anilin ist überaus heftig. Ich habe daher sowohl die Anilinlösung als die Chromsäurechloridlösung mit dem je dreifachen Volumen Eisessig versetzt, und dann letztere tropfenweise der Anilinlösung zugesetzt. Auch bei dieser Verdünnung ist leider die Entstehung weiter gehender Zersetzungsproducte nicht ausgeschlossen, namentlich scheinen die sogenannten Farbammoniake in grösserer Menge aufzutreten. Das Product der Reaction, in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt, gab keine charakteristischen Substanzen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gelang es mir jedoch, aus der ursprünglichen wässerigen Lösung ein goldgelb gefärbtes, anfangs trübes Destillat zu erhalten, in welchem sich nach einiger Zeit schön gelb gefärbte nadelförmige Krystalle abschieden. Auch diese scheinen, wie der aus Nitrobenzol entstehende Körper, ziemlich ephemerer Natur zu sein, nach einiger Zeit verschwinden sie wenigstens wieder, und beim Verdunsten des Destillats im Wasserbade liess sich keine Spur derselben mehr auffinden. Auch durch Ausziehen des Destillats mit Aether, wobei dasselbe farblos wird, während der Aether eine goldgelbe Farbe annimmt, und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung gelang es nicht, die nadelförmigen Krystalle zu erhalten. Da dieselben sich jedoch aus dem frischen Destillat in gar nicht unbeträchtlicher Menge ausscheiden, so hoffe ich, sie näher untersuchen und namentlich analysiren zu können.

LV.

Ueber die chemische Constitution der Phosphorplatinverbindungen.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 217; 1870.)

Durch die Compt. rend. 70, 897 u. 1380 ff. mitgetheilten Versuche haben die Herren Cahours und Gal die Wissenschaft mit einigen interessanten Thatsachen bereichert, sich dabei aber auf eine nackte Aneinanderreihung ihrer Beobachtungen beschränkt, ohne irgend einen leitenden Gedanken beizufügen, und ohne mit einem Worte sich darüber auszusprechen, wie sie sich die entdeckten Platinphosphorverbindungen constituirt denken, noch auch wie man sich die Isomerie der zwei von ihnen beschriebenen gleich zusammengesetzten Körper erklären könne.

Ich glaube mich deshalb nicht des Einfalls in fremdes Gebiet schuldig zu machen, wenn ich an ihrer Statt jene Lücke auszufüllen versuche.

Die erste hier zu beantwortende Frage ist die, wie hat man sich die durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Platinchlorid neben dem Triäthylphosphindichlorid entstehende gelbe Verbindung constituirt zu denken? Bei rein empirischer Betrachtung derselben bieten sich der Möglichkeiten ihrer Zusammensetzungsweise mehrere. Wenn man sich indess vergegenwärtigt, dass dem Platinchlorid $PtCl_4$ beim Zusammenkommen mit Triäthylphosphin zwei Atome Chlor entzogen werden (unter Bildung von Triäthylphosphindichlorid), so ist einleuchtend, dass die in Frage stehende gelbe Substanz das zweiwerthige Platin (des Platinchlorürs $Pt''Cl_2$) enthält.

Die einfachste Art der Vereinigung von diesem Platinchlorür mit Triäthylphosphin ist die, dass zwei Atome des letzteren, in die beiden Affinitäten des zweiwerthigen Platinatoms sich theilend, damit das Dichlorid des Platinderivats von zwei Atomen Phosphammonium bilden, welche durch das untheilbare Platinatom zu einem Ganzen, und zwar zu einem zweiwerthigen Radical, vereint sind. Diesem Gedanken möge die Formel: $\overset{''}{Pt} \left< \begin{matrix} (C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)_3P \end{matrix} \right\} Cl_2$ einen sym-

bolischen Ausdruck geben, man würde dem entsprechend die gelbe Verbindung Plat-Triäthylphosphoniumchlorid nennen können.

Cahours und Gal geben an, dass sich jene Verbindung direct mit Brom vereinige, haben jedoch das Product nicht analysirt, noch überhaupt weitere Versuche damit angestellt. — Vermuthlich geht das zweiwerthige Platin in Folge der Addition von ein Molekül Brom zu jener Verbindung in das vierwerthige Platin über, und das zweiwerthige Radical $(PtBr_2)''$ spielt in dem Producte dieselbe Rolle, welche das zweiwerthige Platin für sich in der gelben Verbindung hat, was nachstehende Formeln veranschaulichen mögen:

$$\overset{''}{Pt}\!<\!\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\Big\} Cl_2 \text{ — Plat-Triäthylphosphoniumchlorid,}$$

$$(\overset{''''}{Pt}Br_2)''\!<\!\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\Big\} Cl_2 \text{ — Bromplat-Triäthylphosphoniumchlorid.}$$

Cahours und Gal haben, gewiss mit Recht, jene gelbe Verbindung, das Plat-Triäthylphosphoniumchlorid, mit dem sogenannten grünen Magnus'schen Ammoniak-Platinsalz verglichen, welches durch directe Vereinigung von Platinchlorür und Ammoniak entsteht, ohne jedoch darüber eine Meinung zu äussern, wie sie letztere Verbindung sich constituirt denken.

Vor ungefähr 15 Jahren habe ich über die chemische Constitution der gesammten damals bekannten Ammoniak-Platinbasen eine Hypothese aufgestellt, welche von Chr. Grimm ausführlich dargelegt [1]), und auch experimentell weiter zu begründen [2]) versucht ist. Seit jener Zeit haben sich unsere Ansichten über viele Gegenstände wesentlich geändert; so betrachten wir gegenwärtig das Platin als vierwerthiges Element und nehmen sein Atomgewicht doppelt so gross an wie früher. Schon dieser Fortschritt allein macht eine Aenderung der früheren Betrachtungsweise über die Constitution jener Platinbasen nothwendig.

Wir haben seitdem ferner erkannt, dass ein zweiwerthiges Element mit zwei anderen zweiwerthigen Radicalen in der Weise sich zu vereinigen vermag, dass daraus ein neues zusammengesetztes zweiwerthiges Radical hervorgeht. Dahin gehören z. B. die Radicale der Diglycolsäure und der Diglycolamidsäure, welche beide je zwei Atome Methylen im ersten Falle mit Sauerstoff, im zweiten Falle mit dem zweiwerthigen Imid verbunden enthalten:

$$\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!\overset{''}{O}\right]''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \text{ — Diglycolsäure,}$$

$$\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!(HN)''\right]''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \text{ — Diglycolamidsäure.}$$

---

1) Handwb. der Chemie, 6, 548 ff. — 2) Ann. Chem. Pharm., 99, 67 ff.

Auf Grund dieser Fortschritte der Chemie erachte ich eine Modificirung meiner früheren Ansichten über die Constitution der Ammoniakplatinbasen für geboten, und halte bezüglich des sogenannten **Magnus**'schen grünen Platinsalzes sogar eine von der früheren ganz verschiedene Auffassung für motivirt.

Die Bildungsweise und das chemische Verhalten des **Magnus**'schen Salzes stehen in vollem Einklange mit der Vorstellung, dass es eine Verbindung von 2 Atomen Chlor mit dem durch Vereinigung des zweiwerthigen Platins mit 2 Atomen Ammoniak entstandenen zweiwerthigen Plat-Diammonium: $\overset{''}{Pt}<^{H_3N}_{H_3N}$ ist.

In diesem Sinne würde es obiger Phosphorplatinverbindung, nämlich dem gelben Plat-Triäthylphosphoniumchlorid, entsprechend zusammengesetzt sein.

$$\left.\overset{''}{Pt}<^{H_3N}_{H_3N}\right\} Cl_2$$ — **Magnus**' grünes Platinsalz,

$$\left.\overset{''}{Pt}<^{(C_2H_5)_3P}_{(C_2H_5)_3P}\right\} Cl_2$$ — Gelbes Platinsalz von **Cahours** und **Gal**.

Wie aus jenem **Magnus**'schen Salze durch Behandlung mit Ammoniak die sogenannte **Reiset**'sche Verbindung hervorgeht, welche die Elemente von 2 Atomen Ammoniak mehr enthält als jene, und welche sich am einfachsten als ein Diammoniumchlorid auffassen lässt, worin das Radical $\overset{''}{Pt}<^{H_3N}_{H_3N}$ die Stelle von zwei Wasserstoffatomen einnimmt, so dürfte auch der von **Cahours** und **Gal** beschriebenen Phosphorplatinverbindung, welche durch Vereinigung jenes gelben Phosphorplatinsalzes mit 2 Atomen Triäthylphosphin entsteht, eine analoge Constitution zuzuschreiben sein. Folgende Zusammenstellung der beiden Formeln liefert hierzu den kürzesten Commentar:

$$\left.\begin{matrix}\left[\overset{''}{Pt}<^{H_3N}_{H_3N}\right]'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$$ — **Reiset**'s Platinsalz,

$$\left.\begin{matrix}\left[\overset{''}{Pt}<^{(C_2H_5)_3P}_{(C_2H_5)_3P}\right]'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} P_2Cl_2$$ — **Cahours**' und **Gal**'s lösliches Phosphor-Platinsalz.

Wird das oben genannte **Reiset**'sche Platinsalz für sich erhitzt, so zersetzte es sich, wie bekannt, in Ammoniak und eine mit dem

Magnus'schen grünen Salze isomere gelbe, in Wasser wenig lösliche Verbindung (muthmaasslich das Platin-Diammonium-Dichlorid), welche, zugleich neben dem Magnus'schen Salze, auch beim Digeriren von Platinchlorür mit Ammoniak entsteht.

Unter fast gleichen Verhältnissen haben Cahours und Gal die mit dem gelben Plat-Triäthylphosphoniumchlorid isomere weisse, ebenfalls in Wasser schwer lösliche Verbindung erhalten, welche sich als Platin-Hexäthyldiphosphoniumchlorid betrachten lässt. Die muthmaassliche Analogie in der Zusammensetzungsweise beider Substanzen spricht sich in nachstehenden Formeln aus:

$$\left.\begin{matrix} Pt'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\,Cl_2 \qquad \left.\begin{matrix} Pt'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} P_2\,Cl_2.$$

Ihre Entstehung wird leicht durch folgende Formeln interpretirt:

$$\left.\begin{matrix} \left[\overset{''}{Pt} < \begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix}\right]'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} Pt'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\,Cl + 2\,H_3\,N.$$

$$\left.\begin{matrix} \left[\overset{''}{Pt} < \begin{matrix} (C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)_3P \end{matrix}\right]'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} P_2\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} Pt'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} P_2\,Cl_2 + 2\,[(C_2H_5)_3\,P].$$

Man nehme das Obige für einen Versuch, das nachzuholen, was Cahours und Gal zu thun versäumt haben. Ob die von mir gegebene Erklärungsweise richtig oder falsch ist, darüber lässt sich schon deshalb nicht discutiren, weil die thatsächlichen Unterlagen, welche Cahours und Gal gegeben haben, dürftig sind und jedenfalls nicht ausreichen, damit eine Ansicht fest zu begründen.

Hätten Cahours und Gal selbst jene Isomerie zu erklären versucht und überhaupt sich eine Vorstellung von der chemischen Constitution obiger Verbindung gemacht, so würden sich in ihrer Abhandlung gewiss manche experimentelle Aufschlüsse finden über Fragen, deren Beantwortung für jenen Zweck von Bedeutung ist, wofür sie aber, wie es scheint, kein Verständniss gehabt haben.

LVI.

Ueber Isotaurin.

Von Max Kind.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 222; 1870.)

(Vorläufige Notiz.)

Im Zweifel darüber, ob die von mir aus Chloräthylchlorür und neutralem schwefligsauren Natron dargestellte Chloräthylschwefelsäure (Zeitschr. Chem. 1869, S. 165) mit der von Prof. Kolbe aus Isäthionsäure und Phosphorchlorid erhaltenen identisch oder isomer sei, habe ich aus der ersteren Taurin oder die demselben entsprechende isomere Verbindung darzustellen versucht. Das trockne Silbersalz der Säure wurde mit concentrirtestem wässerigen Ammoniak circa sechs Stunden auf 110° erhitzt, die Flüssigkeit durch Abdampfen vom überschüssigen Ammoniak befreit, mit Schwefelwasserstoff behandelt und vom entstandenen Schwefelsilber abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Zerstörung von etwa gebildetem Amid des Taurins so lange mit Barytwasser gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, und vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit. Aus der stark eingeengten Flüssigkeit fällte absoluter Alkohol eine undeutlich krystallinische weisse Masse, deren Analyse zu der Formel $C_2(H_4 . H_2N)SO_2OBa$ führte. Fällt man den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, so erhält man beim Eindampfen unter theilweiser Zersetzung kleine wetzsteinartig geformte Krystalle, deren Analyse sehr annähernd der Formel $C_2(H_4 . H_2N)SO_2OH$ entspricht. Abweichende Krystallform und Löslichkeit, sowie der in der Bildung des oben erwähnten Barytsalzes ausgesprochene Charakter unterscheiden diese Substanz wesentlich vom Taurin. Ich werde über dieses Isotaurin in kürzester Zeit ausführlicher berichten.

LVII.

Ueber Amidosulfophenol.

Von L. Glutz und L. Schrank.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 223; 1870.)

(Vorläufige Notiz.)

Die allgemein anwendbare Methode, die Chloride der organischen Schwefelsäuren in die zugehörigen Sulfhydrate überzuführen, ermöglicht, die dem Amidophenol correspondirende Schwefelverbindung, das Amidosulfophenol $C_6H_4(NH_2)SH$ darzustellen. Den beiden isomeren Amidophenolen werden auch zwei verschiedene Amidosulfophenole entsprechen.

Wir sind von der Sulfanilidsäure und der Nitrophenylschwefelsäure ausgegangen. Die der letzteren entsprechende Amidophenylschwefelsäure ist, wie aus den Arbeiten von R. Schmitt (Ann. Chem. Pharm. **120**, 129) hervorgeht, verschieden von der Sulfanilidsäure.

Zu dem Zwecke haben wir vorerst versucht die Chloride der genannten Säuren darzustellen.

Auf beide Säuren wirkt Phosphorperchlorid bei höherer Temperatur ein. Ob die Anilidschwefelsäure das gewünschte Chlorid $(C_6H_4NH_2)SO_2Cl$ liefert, lassen wir vorläufig dahin gestellt sein, indem die Untersuchung darüber noch nicht beendigt ist.

Das Chlorid der Nitrophenylschwefelsäure entsteht leicht und in reichlicher Menge. Da sich dasselbe ohne Zersetzung nicht destilliren lässt, so wurde nach beendigter Einwirkung des Phosphorchlorides die ganz hart gewordene Masse mit Wasser behandelt, das zurückgebliebene, unlösliche, feste Chlorid getrocknet und aus Aether umkrystallisirt.

Das Nitrophenylschwefelsäurechlorid $(C_6H_4NO_2)SO_2Cl$ krystallisirt bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung in grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen. Es ist in Wasser ganz unlöslich, wird von kochendem Alkohol aufgenommen, aber dabei theilweise unter Salzsäurebildung zersetzt. Aus einer benzolischen Lösung nimmt das Chlorid bei langsamer Verdunstung in prachtvollen Prismen feste Form an. Es schmilzt schon weit unter 100°.

Das gereinigte Chlorid unterliegt mit Zinn und concentrirter Salzsäure einer sehr heftigen, kaum zu mässigenden Reduction.

Unter noch nicht genau festgestellten Umständen entsteht dabei entweder ein Reductionskörper, dessen Zinndoppelsalz in Wasser leicht löslich ist oder ein zweiter, dessen Zinnverbindung als weisse, harte, kaum krystallisirte, in kaltem Wasser unlösliche Masse sich alsbald ausscheidet.

Bis jetzt haben wir nur das erste Product etwas näher untersucht und constatirt, dass es die Salzsäureverbindung des Sulfamidophenols $(C_6H_4NH_2)SH.HCl$ ist. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff krystallisirt aus dem sehr stark eingeengten Filtrat diese Verbindung in kleinen, weissen, weichen Nadeln aus.

Das salzsaure Amidosulfophenol ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich, an der Luft beständig und bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung in permutterglänzenden, blätterigen Nadeln sublimirbar.

Auf Zusatz von Alkalien zu der wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung scheidet sich die freie Basis in öligen Tropfen aus.

Kohlensaure und essigsaure Alkalien bewirken dieselbe ölige Ausscheidung wie die freien Alkalien.

Quecksilberchlorid bewirkt einen weissen, flockigen Niederschlag, der in kurzer Zeit in rosettenförmig aneinander gelagerten Krystallen sich ansammelt.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen hellgelben, flockigen Niederschlag und essigsaures Kupferoxyd eine graugelbliche Ausscheidung.

Auf Zusatz von Eisenchlorid setzt sich nach einiger Zeit ein Oxydationsproduct in kleinen zusammenhängenden Wärzchen ab.

LVIII.

Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalkes.

Von Dr. Hermann Credner,
Professor in Leipzig.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 292; 1870.)

I. Einleitende Bemerkungen.

Das Wesen eines Mineralindividuums äussert sich nicht allein in dessen streng gesetzlicher äusserer Form, sondern durchdringt und beherrscht die ganze Mineralsubstanz. Die verschiedenen Grade der Cohärenz der einzelnen Theilchen eines Krystalles in gewissen Richtungen (Spaltbarkeit), Härte, optische Eigenschaften mannigfacher und auffälligster Art, Wärmeleitung und endlich Thermoelektricität stehen im strengsten Abhängigkeitsverhältnisse zur Krystallgestalt. Vollkommene Verschiedenartigkeit zweier Krystallformen bedingt deshalb, auch wenn sie sich an ein und derselben Mineralsubstanz äussern sollte, einen totalen Wechsel der wesentlichen, physischen Eigenschaften dieser letzteren, eine Erscheinung, welche als Dimorphie bezeichnet wird.

Welche Ursachen aber sind es, die den Impuls geben zur Krystallisation derselben Substanz in unter einander vollkommen unähnlichen zum Theil zwar von einer Grundform abzuleitenden, zum Theil aber auch durchaus verschiedenartigen Gestalten? Ein kleiner Beitrag zur Beantwortung dieser Frage mag in folgender Mittheilung über einige Beobachtungen und Versuche, welche sich auf die Krystallverschiedenheit des kohlensauren Kalkes beziehen, geliefert werden.

Am kohlensauren Kalke ist die als Dimorphie bezeichnete Eigenthümlichkeit, in zweierlei Systemen zu krystallisiren, in hohem Grade entwickelt, indem er in der Natur bald als Kalkspath, bald als Aragonit auftritt. Beide erweisen sich durch die Verschiedenartigkeit ihrer Krystallform, ihrer Spaltungsrichtungen, ihrer optischen Eigenschaften, ihrer Härte und ihres specif. Gewichtes, endlich durch ihr ungleiches Verhalten in höherer Temperatur, sowie bei Behandlung mit Säuren als vollkommen verschiedene Mineralspecies.

Die Tendenz des kohlensauren Kalkes zu wechselnder, ungleicher Krystallbildung bethätigt sich aber nicht allein in seiner Dimorphie, sondern auch innerhalb der Grenzen einer jeden der genannten beiden Species in auffälligster Weise. So kann der äussere Habitus des Aragonites entweder durch Vorwalten des Prisma und des Brachypinakoides ein säulenförmiger, oder in Folge des alleinigen Auftretens von spitzen Pyramiden und Domen ein nadelförmiger oder spiessiger sein. Der Kalkspath auf der anderen Seite ist reicher an Krystallgestalten als irgend ein anderes Mineral. Bereits vor 20 Jahren zählte Zippe 700 Formen desselben mit 42 verschiedenen Rhomboëdern, 85 Skalenoëdern, 7 Pyramiden und mehreren Prismen auf. Seitdem sind uns jedoch durch Hochstetter, Hessenberg, vom Rath u. A. noch zahlreiche neue Flächen und Combinationsformen bekannt geworden.

Beobachtungen über die Paragenesis des so ausserordentlich flächen- und formenreichen Kalkspathes an vielen Punkten seines Vorkommens überzeugten mich, dass zufällige Beimengungen seiner ursprünglichen Lösung auf den Habitus der resultirenden Krystalle modificirend eingewirkt haben müssen. Die grosse Häufigkeit und die allgemeine Verbreitung des Kalkspathes bedingte die Möglichkeit der mannigfachsten Verunreinigungen der Lösung, aus welcher er entstand und somit einen, je nach den verschiedenen Vorkommen wechselnden Formen- und Flächenreichthum. So zeichnen sich gewisse mit Apophyllit vergesellschaftete Kalkspäthe, welche in den Silbererzgängen von Andreasberg auftreten, durch ihren Reichthum an verschiedenen Rhomboëdern und Skalenoëdern, ihre Durchsichtigkeit, ihren fast diamantartigen Glanz und die Schärfe ihrer Kanten aus. Das geübte Auge unterscheidet sie augenblicklich von den zwar gleichalterigen, aber paragenetisch nicht an Apophyllit gebundenen Krystallen, welche verhältnissmässig combinationsarm und meist auf die Flächen von $\infty R, R3, - \frac{1}{2}R$ zum Theil mit oR beschränkt sind. Genau denselben einfacheren Habitus haben die Kalkspäthe, welche aus den Erzgängen von Clausthal, Freiberg, Schneeberg, Pribram, Bräunsdorf und Dillenburg stammen, — es fehlt ihnen der Flächenreichthum, welche die in Andreasberg mit Apophyllit vergesellschafteten Kalkspäthe aufzuweisen haben. Schien der Flächenreichthum gewisser Andreasberger Kalkspäthe in causalem Zusammenhange mit dem Auftreten des Apophyllites zu stehen, so findet diese Annahme ihre Bestätigung in der Einfachheit des Krystallhabitus der Kalkspäthe aus den sechs erwähnten Bergwerksdistricten, in welchen Apophyllit nicht vorkommt. Lässt sich dieses Abhängigkeitsverhältniss zwischen Krystallform, Flächenreichthum und Schärfe der Kalkspathindividuen einerseits und Vergesell-

schaftung mit Apophyllit andererseits in den einzelnen Andreasberger Gängen, ja an einzelnen Handstücken auf das Ueberzeugendste verfolgen, besonders wenn wir einen derartigen Habitus mit der Flächenarmuth der Kalkspäthe anderer Vorkommen vergleichen, welchen Apophyllit fremd ist, so musste die Wahrscheinlichkeit, dass die apophyllitische Beimengung der Kalkspathsolution auf die Facies der resultirenden Krystalle modificirend eingewirkt habe, zur ziemlichen Sicherheit reifen, als es sich zeigte, dass auch die ausserordentlich flächenreichen, scharfen und klaren, den Andreasbergern in dieser Beziehung so ähnlichen Kalkspäthe aus den Kupfergängen am Lake Superior an das gemeinschaftliche Vorkommen mit Apophyllit gebunden sind.

Hatte die Beimengung von Kalksilicat zur Kalkbicarbonatlösung einen derartigen Einfluss auf den Habitus der sich bildenden Kalkspathkrystalle ausgeübt, so durfte man auch auf ähnliche Beeinflussungen von Seiten anderer fremdartiger Substanzen schliessen. Namentlich musste sich die Vermuthung aufdrängen, dass die geringe Beimengung von Strontian, welche fast alle, und von kohlensaurem Blei, welche manche Aragonite zeigen, die Veranlassung zu dimorpher Ausbildung des kohlensauren Kalkes gegeben habe. Ferner sind die Paragenesis des Aragonites mit Gyps, sowie seine Pseudomorphosen nach diesem zu auffällige Erscheinungen, um nicht den Gedanken wach zu rufen, dass auch die Gegenwart von schwefelsaurer Kalksolution den kohlensauren Kalk zur Annahme aragonitischer Formen veranlassen möge, eine Vermuthung, in der ich durch Becquerel's später zu erwähnende Versuche noch bestärkt wurde.

Stellt sich die Wahrheit des aus der Paragenesis der kohlensauren Kalkmineralien gezogenen Schlusses heraus, dass fremdartige Beimengungen die Form der resultirenden Krystalle bestimmen, so erklärt sich zugleich die auffällige Seltenheit der reinen Grundrhomboëder des Kalkspathes aus der nur in seltenen Fällen möglichen vollkommenen Reinheit der ursprünglichen Lösung.

Aus Rose's mit Erfolg gekrönten krystallogenetischen Untersuchungen am kohlensauren Kalke, wie er sie im Jahre 1837 beschrieb [1]), ging hervor, dass diese Substanz aus ihrer kalten Lösung als Kalkspath, aus heisser als Aragonit auskrystallisirt, dass somit Temperaturverschiedenheit der Lösung des kohlensauren Kalkes dimorphe Zustände des letzteren bewirkt.

Von vielen Mineralogen wurde diese Thatsache zum allgemein gültigen Satze gestempelt; aller Kalkspath sollte sich aus kalter, jeder Aragonitkrystall aus heisser Solution gebildet haben, obwohl

[1]) Pogg. Ann. 42, 353 ff.

gewisse Aragonit- und Kalkspathvorkommen vor einer unbedingten Verallgemeinerung des besprochenen Satzes hätten warnen sollen. Unklar bleibt von jenem Standpunkte aus z. B. die Vorstellung über die Ursachen der Entstehung von Aragonit und Kalkspath, wo diese in dünnen Lagen vielfach mit einander wechseln.

Gerade solche Vorkommen sind es auch, welche Bischof zu dem Schlusse gelangen lassen [1]), dass sich Aragonit unter noch unbekannten Bedingungen auch unabhängig von der Temperatur bilden könne und dass sich wohl der meiste Aragonit aus kalten Gewässern abgesetzt habe. Es ist dies eine Ansicht, welche bereits im Anfange dieses Jahrhunderts aufgetaucht war, nur dass man damals die den Dimorphismus bewirkenden Bedingungen bereits zu erkennen vermeinte. Als Stromeyer im Jahre 1813 in vielen Aragoniten einen Strontiangehalt nachwies, sprach er, sowie Hauy und seine Anhänger, diese Beimengung als Ursache der Verschiedenheit von Aragonit und Kalkspath an. Andere erblickten hingegen in dem Fehlen des Strontians in vielen Aragoniten einen scheinbar unwiderleglichen Einwand gegen eine solche Ansicht. Als wenn der Natur nur ein Weg offen stände, um zu demselben Ziele zu gelangen!

Vierzig Jahre später stellte Becquerel Versuche in ähnlicher Richtung an, indem er eine Gypsplatte in eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron setzte. Je nach der grösseren oder geringeren Verdünnung dieser Lösung verwandelte sich der Gyps in Kalkspath oder Aragonit. Rose und Becquerel [2]) benutzten die Resultate dieses Versuches zur Deutung der Entstehung gewisser, in der Nachbarschaft von Gyps auftretenden Aragonite. Der Gyps sei durch doppelt kohlensaures Natron haltende Gewässer zersetzt worden, wodurch sich kohlensaurer Kalk gebildet habe, der mit dem schwefelsauren Natron fortgeführt worden sei und sich erst später in Form von Aragonit ausgeschieden habe.

Trotzdem die allgemeine Gültigkeit des Satzes, dass Temperaturunterschiede die alleinige Ursache der Dimorphie des kohlensauren Kalkes seien, mit Recht angefochten, vom Entdecker desselben auch nie in solcher Allgemeinheit hingestellt wurde, geriethen doch Stromeyer's und Becquerel's Ansichten und Versuche, so grosse Wichtigkeit sie auch für die Krystallogenesis hätten erlangen müssen, neben den Resultaten der Untersuchungen Rose's fast in Vergessenheit. Es ist dies um so auffälliger, als dem Chemiker eine grosse Reihe von Fällen bekannt ist, in denen durch Zusätze zur Lösung gewisser Salze die Form der resultirenden Krystalle wesentlich modificirt wird. So krystallisirt, um nur einige der geläufigsten

---

[1]) Bischof, Geologie, 2. Aufl., 2, 119. — [2]) Ebend., 2 Aufl., 2, 184.

Beispiele anzuführen, Kochsalz bei Zusatz von Harnstoff statt wie gewöhnlich in Würfeln, in Oktaëdern und Hexakisoktaëdern, — Alaun bei Gegenwart von Alkalien und Ammoniak in Würfeln statt in Oktaëdern, bei Gegenwart von Salzsäure in Pentagondodekaëdern, und endlich Salmiak, statt in Oktaëdern und Ikositetraëdern, in Würfeln, wenn Harnstoff oder Cyanursäure und Salzsäure zugesetzt werden. —

Rose setzte seine Untersuchungen über die Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes in der eingeschlagenen Richtung fort. Er gelangte dabei zu Resultaten [1], welche den von ihm früher aufgestellten Satz sehr wesentlich modificiren. In dem citirten Aufsatze wird gezeigt, dass sich Aragonit auch bei gewöhnlicher Temperatur aus doppelt kohlensaurer Kalklösung ausscheiden könne, sobald diese stark verdünnt ist, — während sich auf der andern Seite Kalkspath bei gehinderter Verdunstung und steigender Temperatur der Solution auch aus warmer Lösung bildet. Der frühere Satz: aus warmer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke resultirt Aragonit, aus kalter Kalkspath, muss deshalb etwa wie folgt abgeändert werden: aus kalter Lösung scheidet sich Kalkspath aus, falls sie nicht allzusehr verdünnt ist, — aus warmer Aragonit, falls die Verdunstung eine ungehinderte ist; sind die genannten Bedingungen nicht gegeben, so entsteht in ersterem Falle Aragonit, im zweiten Kalkspath.

Diese Beobachtungen Rose's bestätigen die Behauptung Bischof's, dass die Bildung von Aragonit unabhängig von der Temperatur erfolgen könne, doch glaubte ich vermuthen zu dürfen, dass die von Rose erkannten Umstände nicht die einzigen seien, unter welchen dies möglich ist. Die erwähnten Erfahrungen im Laboratorium über den Einfluss gewisser Substanzen auf die Krystallform anderer, die angedeutete Paragenesis des natürlichen kohlensauren Kalkes, sowie die fast constanten Verunreinigungen der einen Facies desselben durch ganz bestimmte Substanzen veranlassten mich vielmehr, den Satz: „Gewisse fremdartige Beimengungen zu Minerallösungen haben bestimmend oder modificirend auf die resultirende Krystallfacies eingewirkt“ auf dem Wege des Experimentes auf seine Richtigkeit zu untersuchen.

---

[1]) G. Rose, heteromorphe Zustände, III. Berl. Monatsber., 1860, S. 369 u. 575.

II. Krystallogenetische Versuche am kohlensauren Kalke.

Herstellung der Lösung. Zu Krystallisationsversuchen am kohlensauren Kalke pflegte man sich vorzugsweise der Methode zu bedienen, aus einer Lösung von Chlorcalcium den kohlensauren Kalk durch kohlensaures Ammoniak zu fällen. Bei den von mir angestellten Versuchen ahmte ich die von der Natur eingeschlagenen Wege möglichst nach. Die Kalkspäthe, welche die Wandungen der Drusenräume, Spalten und Höhlungen auskleiden, verdanken zum grössten Theil ihren Ursprung folgendem, bekannten Processe: Kohlensäurehaltige Wasser circuliren in kohlensauren kalkhaltigen Gesteinen, lösen einen Theil des kohlensauren Kalkes auf und entführen denselben in Form einer mehr oder weniger gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke. Gelangt diese in Hohlräume, so entweicht ein Theil der Kohlensäure und kohlensaurer Kalk scheidet sich aus.

Aehnliche Wege verfolgte ich bei sämmtlichen von mir angestellten krystallogenetischen Untersuchungen am kohlensauren Kalke. Ich stellte zuerst auf bekannte Weise eine Lösung von Kalkbicarbonat her, indem ich isländischen Doppelspath in Salzsäure löste, den kohlensauren Kalk in ausserordentlich fein vertheiltem Zustande mit kohlensaurem Ammoniak aus der Solution von Chlorcalcium fällte, den Niederschlag abfiltrirte, sorgfältig zuerst mit kohlensaurem Ammoniak, darauf mit destillirtem Wasser auswusch, dann denselben in destillirtes Wasser rührte, durch welches Kohlensäure 24 Stunden lang geleitet wurde. Der Strom dieses Gases besass, sobald Säure und Marmor im Generator öfters erneuert wurden, genügende Stärke, um die feinen krystallinischen Partikelchen von kohlensaurem Kalke, welche in dem von Kohlensäure gesättigten Wasser gelöst werden sollten, in dem Solutionsmittel suspendirt und somit in grösstmöglichem Contacte mit demselben zu halten.

Die vollkommene Reinheit der resultirenden doppelt kohlensauren Kalklösung, welche sich bei ruhigem Stehenlassen durch Absatz der Trübe schnell geklärt hatte, wurde spectralanalytisch nachgewiesen.

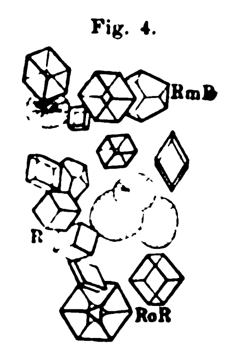
a) Versuche mit reiner kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke.

Versuch 1. Ein $2^1/_2$ F. hoher und 4 Zoll weiter Glascylinder wurde mit kalter Lösung von reinem doppelt kohlensaurem Kalke gefüllt. In die Achse des Gefässes wurde ein am Ende beschwerter und dadurch straff gespannter Faden gehängt in der Erwartung, dass an ihm Krystallindividuen von kohlensaurer Kalkerde anschiessen würden. Ich wählte einen so hohen Cylinder, um durch den Druck der Wassersäule das Entweichen der Kohlensäure und somit die krystallinische Ausscheidung des kohlensauren Kalkes so viel als möglich zu verlangsamen. Im Souterrain des Kolbe'schen Laboratoriums bei einer ziemlich constanten Temperatur, welche 13° R. nicht überstieg, aufgestellt, zeigten sich nach 14 tägigem Stehenlassen zwar an dem Faden nur da, wo er den Wasserspiegel schnitt, zarte krystallinische Ausscheidungen, dahingegen war die ganze Oberfläche der Lösung von einem Netz von dendritischen, moosförmigen oder kettenartigen Krystallaggregaten bedeckt. Die in der Tiefe des Cylinders befindliche Flüssigkeit schmeckte noch stark säuerlich und enthielt noch doppelt kohlensauren Kalk in Lösung.

Erwiesen sich auch bei mikroskopischer Untersuchung und zwar bei 100- bis 170facher Vergrösserung die einzelnen, dicht aneinander gereihten Individuen durch gegenseitige räumliche Beeinflussung nur unvollkommen ausgebildet, so tragen doch die Enden der ästigen Verzweigungen in zahlreichen Fällen ausserordentlich scharfkantige und ebenflächige Rhomboëder. Dieselben sind so vollkommen wasserhell, dass man auf die eine Polecke sehend die Polkanten der entgegengesetzten Ecke ebenso scharf wie die nach oben laufenden erkennt. Nach an zehn Individuen vorgenommenen Winkelmessungen mit Lesson's Mikrokrystallometer betrug der Winkel der untersuchten Rhomboëder 106, 107, 105, 100, 103, 100, 101, 104, 105, 102°. Trotz der Schwankungen in dieser Zahlenreihe entfernt sich dieselbe von der für das Grundrhomboëder des Kalkspathes erforderlichen Winkelgrösse nur um wenig, so dass man bei der Unzulänglichkeit der Messungen annehmen darf, dass sie in der That dem Grundrhomboëder entspricht. Der aus reiner kalter Lösung krystallisirende Kalkspath hat somit die Gestalt des Grundrhomboëders. In seltenen Fällen treten an diesem das Pinakoid oR oder ein spitzes Rhomboëder zweiter Ordnung — mR, häufig aber neben diesen rhomboëdrischen Formen radialstrahlige Scheibchen von Kalkspath auf. (Siehe Fig. 4.)

Nach ferneren acht Tagen wurden die neugebildeten Ausscheidungen untersucht. Dieselben erwiesen sich neben dendritischen Krystallgruppen von undeutlichen Individuen als ausserordentlich zahlreiche isolirte, vollkommen wasserhelle und sehr scharfe Grundrhomboëder von Kalkspath.

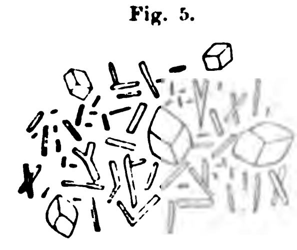
Fig. 4.



In dem erst beschriebenen Versuche hat nicht allein die Stärke der Lösung, sondern auch die Länge des Krystallisationszeitraumes ungünstig auf die Schärfe der resultirenden Krystallindividuen eingewirkt, denn nach ferneren 14 Tagen waren die in der Lösung gelassenen Rhomboëder zwar bedeutend gewachsen, hatten aber ihre Schärfe und Wasserhelle eingebüsst. Nach weiteren 4 Wochen hatten sie fast vollkommen kugelige Formen angenommen, während deutliche Rhomboëder selten zu finden waren.

Nach fernerem sechswöchentlichem Stehenlassen (in Summa 3 Monate) beginnen sich neben den abgerundeten rhomboëdrischen Kalkspathen kleine zierliche zum Theil zu zweien unter schiefem Winkel verwachsene, prismatische Kryställchen von Aragonit in ausserordentlich grosser Zahl zu bilden. Fig. 5.

Fig. 5.



Versuch 2. Da sich aus Versuch 1 unter Anderem ergeben hatte, dass die Ausscheidung von kohlensaurem Kalke nur an der Oberfläche der Solution vor sich ging und deshalb hohe cylindrische Gefässe mit viel Inhalt entbehrlich seien, wurden zu den folgenden Versuchen Bechergläser von 180 Cc. Inhalt angewendet.

Bei Versuch 2 wurde das Becherglas mit gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke gefüllt. Bereits nach dreitägigem Stehenlassen hatten sich auf der Oberfläche der Lösung krystallinische Ausscheidungen gebildet. Unter dem Mikroskope erwiesen sie sich als unregelmässige Ketten von rhomboëdrischen zum Theil freilich abgerundeten Formen, zwischen welchen jedoch sehr viel wasserhelle, ausserordentlich scharfe Rhomboëder zerstreut liegen. An einigen Individuen tritt an den Polecken eine kleine dreieckige dunkele Fläche, das Pinakoid o R auf.

Versuch 3. In dem Becherglase wurden 100 Cc. gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit 80 Cc. destillirtem Wasser gemischt. Nach 3 Tagen ist die Oberfläche bedeckt von

ausserordentlich zart dendritischen, sich vielfach verzweigenden und netzartig wieder vereinenden Ketten von selbst unter starker Vergrösserung nur als kleine Pünktchen erscheinenden, mikrokrystallinischen Ausscheidungen. Auf diesem Grunde treten zahlreiche grosse, wasserhelle Rhomboëder, einige wenige mit dem Pinakoide o R, sowie kreisrunde, radialstrahlige Scheibchen stark hervor.

Versuch 4. In dem Becherglase wurden 50 Cc. gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit 130 Cc. destillirten Wassers gemischt. Nach 3 Tagen haben sich ausserordentlich zarte, netzartige Ketten ausgeschieden, welche auf ein Glastäfelchen gebracht nur wie ein Hauch erscheinen. Die Form der einzelnen Individuen ist trotz 170facher Vergrösserung nicht erkennbar. Erst nach ferneren 10 Tagen sind dieselben zu deutlichen Rhomboëdern herangewachsen.

Versuch 5. Ein Becherglas wird mit 180 Cc. gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke gefüllt und in einen Raum gestellt, wo die Flüssigkeit eine Temperatur von 20° R. annimmt, während die im vorhergehenden beschriebenen Versuche mit Solutionen von 13° R. angestellt worden waren. Die Resultate blieben dieselben.

Aus diesen übereinstimmenden Versuchen lässt sich folgern, dass der kohlensaure Kalk aus chemisch reiner, gesättigter oder mässig verdünnter saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur als Kalkspath und zwar in Form des Grundrhomboëders, bei zunehmender Verdünnung der anfänglichen Lösung jedoch als prismatischer Aragonit krystallisirt, — ein Resultat, welches mit dem der früheren Versuche Rose's vollkommen harmonirt.

b) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von kieselsaurem Kali.

Versuch 6. Zu etwa 1000 Cc. Kalkbicarbonatlösung wird eine geringe Portion sehr stark verdünnter Lösung von kieselsaurem Kali getropft. Es bildet sich anfänglich eine geringe Trübung, die jedoch bald verschwindet. Nach 10 Tagen werden die Krystallausscheidungen mikroskopisch untersucht. Sie ergeben sich durchweg als rein rhomboëdrische Formen von ausserordentlicher Schärfe und Klarheit. Neben höchst scharfkantigen, reinen Rhomboëdern R tritt vorzugsweise die Combination von Rhomboëder und Pinakoid, R.oR auf und zwar erscheint oR stets, in welcher Lage sich die Rhomboëder auch befinden mögen, als dunkele Fläche neben den wasserhellen durchsichtigen Rhomboëderflächen. Gruppenweise be-

sitzen alle Rhomboëder oR, in anderen Krystallgruppen tritt diese Fläche nur sehr vereinzelt auf. Das Pinakoid bildet entweder nur kleine dreieckige Abstumpfungen der Polecken des Rhomboëders, oder waltet so stark vor, dass die Kalkspathindividuen eine tafelförmige Facies annehmen. Auffällig sind die säulenförmig in die Länge gezogenen Rhomboëder, so dass vier Flächen von R eine Säule, die beiden anderen die Endflächen zu bilden scheinen. An dieser Verzerrung von R ist oR stets oder fast stets vorhanden.

Im Laufe der folgenden Tage wurden noch öfters die sich unterdessen gebildet habenden Ausscheidungen aus der Lösung herausgenommen. Ihre mikroskopische Untersuchung ergab constant dieselben Resultate wie die beschriebenen.

Versuch 7. Zu 120 Cc. von doppelt kohlensaurer Kalklösung werden 30 Tropfen sehr stark verdünnter Lösung von kieselsaurem Kali zugesetzt. Die nach drei Tagen erfolgten krystallinischen Ausscheidungen auf der Oberfläche der Lösung ergaben sich als lauter isolirte, nicht kettenartig gruppirte, ausserordentlich scharfe und wasserhelle rhomboëdrische Formen von Kalkspath. Die Rhomboëder sind entweder ganz rein oder es tritt an ihnen das Pinakoid auf. Kurzsäulenförmige oder tafelartige Verzerrungen sind ziemlich häufig. Nicht selten sind die Rhomboëderflächen in der Richtung ihrer Diagonalen gebrochen, so dass sie wie ausserordentlich flache rhombische Pyramiden erscheinen. An die Stelle von R tritt somit eine rhomboëderähnliche Combination eines spitzen und eines flachen Skalenoëders.

Versuch 8. Zu 120 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden 18 Tropfen stark verdünnter Solution von Kalisilicat gesetzt. Dieser Versuch ergiebt fast genau dieselben Resultate wie der vorige, nur ist die Combination von zwei Skalenoëdern noch gewöhnlicher als bei jenem, und waltet vor der Combination von R . oR, welche aber immer noch häufig ist, vor.

Versuch 9. Einer Lösung von Kalkbicarbonat wird durch zwei dünne Faden stark verdünnte Solution von kieselsaurem Kali sehr langsam zugeführt. Wiederholte mikroskopische Unterschungen der Krystallausscheidungen stimmen darin überein, dass sich die resultirenden rhomboëdrischen Formen durch Klarheit und Schärfe auszeichnen und dass, wie bei Versuch 6, 7 und 8, die Combination von R . oR eine ziemlich gewöhnliche ist. Es waltet dann entweder R oder oR vor, in letzterem Falle entstehen dicktafelartige Kryställchen.

Schlussfolgerung. Durch geringe Zusätze von kieselsaurem Kali zur Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke wird ein grösserer Flächenreichthum, namentlich aber eine ausserordentliche Klar-

heit und Schärfe der als Kalkspath auskrystallisirenden kohlensauren Kalkerde bedingt.

Liess schon die Paragenesis der klaren, combinationsreichen Kalkspäthe von Andreasberg und vom Oberen See mit Apophyllit ahnen, dass die ausgezeichneten Eigenschaften des ersteren von der Gegenwart von Kalisilicat in dessen ursprünglicher Lösung bedingt seien, eine Vermuthung, welche ich bereits in meiner geognostischen Beschreibung von Andreasberg, Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 1865, S. 225, ausgesprochen habe, so findet eine derartige Annahme in den Resultaten der beschriebenen Versuche ihre nachträgliche, factische Bestätigung.

c) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von kieselsaurem Natron.

Versuch 10. Zu etwa 1000 Cc. gesättigter Lösung von Kalkbicarbonat wird eine sehr geringe Portion, etwa 20 Tropfen, von stark verdünnter kieselsaurer Natronsolution tropfenweise zugesetzt. Nach 10 Tagen haben sich auf der Oberfläche Krystallketten gebildet, welche aus zum grössten Theile abgerundeten, rhomboëdrischen Formen und nur vereinzelten scharfkantigen Rhomboëdern mit durch — $^1/_2$ R und o R abgestumpften Polkanten und Polecken bestehen.

Versuch 11. Zu 120 CC. einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke werden 25 Tropfen stark verdünnter Natronsilicatsolution gesetzt. Die sich nach drei Tagen gebildet habenden Ausscheidungen erweisen sich unter dem Mikroskope als Aggregate von dicht aneinander gedrängten, undeutlichen, grossen rhomboëdrisch erscheinenden Individuen. Einzelne Krystalle sind jedoch schärfer ausgebildet. Liegen dieselben günstig, so erkennt man, dass jede Fläche in der Richtung der Diagonalen durch eine flache Kante gebrochen ist. Die rhomboëderähnlichen Krystalle sind demgemäss Combinationen von 2 Skalenoëdern.

Versuch 12. Zu 120 CC. einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke werden 10 Tropfen stark verdünnter Solution von kieselsaurem Natron gesetzt. Nach 3 Tagen haben sich Gruppen von Krystallen ausgeschieden, welche sich unter dem Mikroskope als Rhomboëder erweisen, deren Kanten durch schmale Flächen von — $^1/_2$R abgestumpft sind. An manchen Individuen der eben genannten Combination treten ausserdem noch Flächen eines spitzen Gegenrhomboëders untergeordnet auf. Auch kommt das Protoprisma in Combination mit dem Rhomboëder vereinzelt vor. Sämmtliche Krystalle besitzen ausgezeichnete Schärfe und Wasserhelle.

Versuch 13. In ein Becherglas mit gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke wird ein unten mit Pergamentpapier überspannter Cylinder gehängt und mit sehr stark verdünnter Solution von kieselsaurem Natron gefüllt. Nach 14 Tagen werden die Krystallausscheidungen auf der Oberfläche des äusseren Gefässes untersucht. Sie ergeben sich meist als kugelig abgerundete, rhomboëdrische Gestalten. Gruppenweise sind die einzelnen Individuen scharf ausgebildet, ihre Polkanten und Polecken sind dann durch die helleren Flächen von oR und — $^1/_2$ R abgestumpft, während die Flächen von R dunkeler erscheinen.

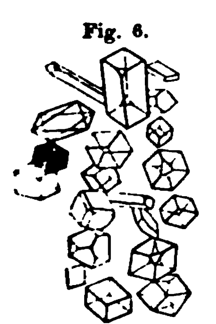
Versuch 14. Einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalk wird durch zwei dünne Faden stark verdünnte Solution von kieselsaurem Natron zugeführt. Nach 14 Tagen haben sich zahlreiche ausserordentlich scharfkantige, vollkommen wasserhelle Rhomboëder gebildet, deren Polecken, wenigstens bei der Mehrzahl der Individuen, durch ein dunkeles dreiseitiges Pinakoid abgestumpft wird. Von Zeit zu Zeit wurden die sich inzwischen gebildet habenden Krystallausscheidungen untersucht und ergaben dieselben Resultate, wie die oben beschriebenen.

Kieselsaures Natron in geringen Mengen zu doppelt kohlensaurer Kalksolution gesetzt, hat demnach einen ganz ähnlichen Einfluss auf die resultirenden Kalkspathkrystalle, wie kieselsaures Kali.

d) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von Kali- und Natronsilicat.

Versuch 15. Zu 120 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden je 10 Tropfen Kali- und Natron-Silicat-Solution gesetzt. Die schärferen der sich nach drei Tagen gebildet habenden, sonst meist undeutlichen und abgerundeten krystallinischen Ausscheidungen zeichnen sich durch ihren Combinationsreichthum aus. (Siehe Fig. 6.) Mit dem Grundrhomboëder tritt ziemlich häufig das Protoprisma auf. An anderen Rhomboëdern werden die Pol- und Mittelkanten von zwei Skalenoëdern zugeschärft, eine Combination, welche der in Naumann, Elemente d. Mineralogie, 7. Aufl., S. 249, Fig. 13 gegebenen Krystallgestalt bis auf die Horizontalität der Combinationskanten der Skalenoëder vollkommen entspricht. Sehr häufig verdrängen die eben erwähnten beiden Skalenoëder die Rhomboëderflächen vollkommen, so dass die schon früher besprochene dem Grundrhomboëder ähnliche Combination entsteht. Endlich

Fig. 6.



treten Skalenoëder, anscheinend Grundrhomboëder, deren Flächen in der Richtung der von den Polecken auslaufenden Diagonale durch eine sehr flache Kante gebrochen sind, auf. Die Flächen dieser Skalenoëder erscheinen parallel den Mittelkanten fein gestreift.

Schlussfolgerung. Zusätze von Alkalisilicaten zu Kalkbicarbonatlösung haben nach obigen Versuchen einen grösseren Flächenreichthum, sowie grössere Schärfe und Klarheit der resultirenden Kalkspathkrystalle zur Folge.

Mit den oben beschriebenen Ergebnissen stimmen die Resultate einer Anzahl von Versuchen, welche Herr. Dr. Teuchert in Halle a. d. S., veranlasst durch einen vorläufigen Bericht über meine Untersuchungen, angestellt hat. Er erhielt aus einer Chlorcalciumsolution durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von kieselsaurem Kali ausserordentlich scharfe Kalkspathkrystalle, an welchen zum Theil mit blossem Auge die Flächen von R, oR und der dem Grundrhomboëder ähnlichen Combination von zwei Skalenoëdern erkennbar sind.

e) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von doppelt kohlensaurem Strontian.

Mit kohlensaurem Ammoniak aus Chlorcalcium und salpetersaurem Strontian gefällte Pulver von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Strontian wurden zugleich in zufällig vorhandener, schwacher Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke suspendirt und durch diese ein starker Kohlensäurestrom 24 Stunden lang geleitet. Nachdem sich die Lösung durch Absatz der Trübe geklärt hatte, wurde eine geringe Portion derselben eingedampft und im Rückstande das Vorhandensein von Strontian neben der Kalkerde spectralanalytisch constatirt.

Versuch 16. Aus der gesättigten Lösung, deren Darstellung eben beschrieben worden ist, hat sich nach fünf Tagen ein dichtes Gewirre von lauter prismatischen und spiessigen, sämmtlich längsgestreiften Krystallen ausgeschieden, welche zu radialstrahligen oder sternförmigen Gruppen zusammentreten. (Fig. 7.) Die Flächen und Kanten der meisten Individuen sind nicht scharf und ausserdem noch durch Streifung verundeutlicht. Nur vereinzelt treten Individuen auf, welche die übrigen an Grösse bei Weitem überragen. Es sind dies Prismen, die durch Brachydomen zugeschärft werden.

Fig. 7.

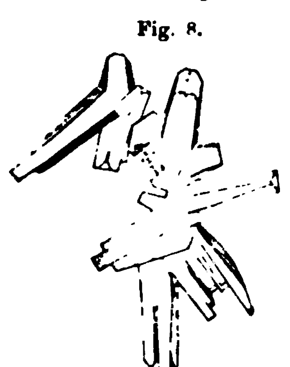


Jede Andeutung rhomboëdrischer Formen, wie solche aus sämmtlichen vorher beschriebenen Versuchen hervorgingen, fehlt.

In den ausgeschiedenen Krystallen wird spectralanalytisch Kalk und Strontian nachgewiesen. Sie sind demnach Aragonite.

Versuch 17. Eine Lösung, auf oben geschilderte Weise dargestellt, wurde mit gleichviel Solution von doppelt kohlensaurem Kalk gemischt. Nach acht Tagen haben sich auf der Oberfläche der Solution Ketten von verhältnissmässig sehr grossen Krystallen ausgeschieden. Der erste Blick in das Mikroskop überzeugt, dass man auch hier keinen Kalkspath mehr vor sich hat. Waren typische Kalkspathformen das Resultat sämmtlicher im Vorhergehenden beschriebenen Versuche gewesen, mochten diese mit gesättigter, stark verdünnter, reiner oder mit kieselsauren Alkalien gemengter doppelt kohlensaurer Kalksolution angestellt sein, unter den Krystallausscheidungen aus unserer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalk und Strontian zeigt sich kein einziges Rhomboëder, es sind vielmehr lauter stängliche, spiessige, namentlich aber keilförmige Gestalten. Die einzelnen Individuen sind büschelig oder rosettenartig gestellt oder bilden kleine palissadenförmige, zahnartig geordnete Reihen oder kettenförmige Aggregate, aus welchen dann nur einzelne Individuen deutlich hervortreten. Die keilförmigen und spiessigen Krystalle, welche den Aragonitvarietäten von Alston, Heidelbach und Camsdorf zum Theil ganz ausserordentlich ähneln, lassen sich ebenso wie diese als Combination einer spitzen Pyramide mit spitzem Brachydoma und Pinakoid oder stumpfem Doma deuten. (Fig. 8.) An den stängeligen Individuen scheint das Prisma oder eine sehr spitze Pyramide in Combination mit einem flachen dachähnlichen Doma aufzutreten. Alle Krystalle sind parallel ihrer Hauptachse gestreift, was durch Verwachsung zahlreicher in paralleler Stellung befindlicher Individuen hervorgebracht sein kann, oder auch die Folge von Zwillingsbildung sein mag.

Fig. 8.



Neben den beschriebenen keilförmigen treten gruppenweise Tausende von hanfkornähnlichen Krystallausscheidungen in dichtem Gewirre auf. In allen aber wurde spectralanalytisch neben Kalkerde Strontianerde in Spuren nachgewiesen.

Nach dem Beobachteten und hier Wiederholten ist es zweifellos, dass wir die Ausscheidungen der beschriebenen Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat als Aragonit anzusprechen haben.

Mit neu dargestelltem Materiale und bei mit den Jahreszeiten gewechselt habenden Temperaturverhältnissen wurde dieser Versuch wiederholt und ergab vollkommen dieselben Resultate wie der ältere.

Versuch 18. Auf einer Lösung wie die zu Versuch 17 angewendete, jedoch stark mit destillirtem Wasser verdünnt, bildeten sich Krystallausscheidungen von genau demselben Habitus wie der eben beschriebene, nur ging die Krystallisation langsamer vor sich. Sehr zierliche und deutliche Kryställchen hatten sich namentlich an einigen mikroskopisch zarten Fäserchen abgeschieden. Neben dem Aragonit treten einzelne isolirt liegende, sehr spitze Rhomboëder mit Pinakoid oder einem stumpfen Rhomboëder derselben Ordnung, also Kalkspathindividuen auf.

Waren zu Versuch 16, 17 und 18 Solutionen angewendet worden, welche durch gleichzeitige Lösung von gemengtem kohlensaurem Kalk und Strontian hergestellt waren, so wurden bei den noch zu beschreibenden Versuchen 19, 20, 21, 22 und 23 getrennt hergestellte Lösungen von doppelt kohlensaurer Strontianerde in verschiedenen Verhältnissen gemischt.

Versuch 19. 280 Cc. Solution von doppelt kohlensaurem Kalk werden mit 80 Tropfen Lösung von doppelt kohlensaurem Strontian versetzt. Nach sieben Tagen haben sich sehr verschiedenartige Krystallgebilde an der Oberfläche ausgeschieden. 1) Kalkspath in Grundrhomboëdern zum Theil rein, zum Theil mit Pinakoid, zum Theil mit durch zwei Skalenoëder zugeschärften Kanten. 2) Kalkspath in vollkommen kreisrunden, radialstrahligen, im Centrum mit einem durchsichtigen Punkte versehenen Scheibchen. 3) Hanfkornähnliche Spiesschen und garbenförmige Büschel, welche letztere von verdünnter Salzsäure weniger schnell aufgelöst werden als die Rhomboëder, trotzdem diese viel grösser sind. 4) Keilförmige, flach säulenförmige, längsstreifige und mit Vorliebe mit einander palissadenartig verwachsende Krystalle, welche ebenso wie die sub 3) erwähnten Ausscheidungen nach ihrer Analogie mit den aus den vorigen Versuchen erhaltenen Krystallgebilden als Aragonit zu betrachten sind.

Versuch 20. 280 Cc. Kalkbicarbonatlösung werden mit 40 Tropfen Lösung von doppelt kohlensaurem Strontian versetzt. Nach drei Tagen haben sich bereits einzelne grosse Rhomboëder, zahlreiche radialstrahlige Scheibchen, namentlich aber garbenförmige Büschel ausgeschieden, zu welchen im Laufe der nächsten Tage noch stachelige Krystallketten treten, die aus lauter Spiesschen bestehen, welche wie die Nadeln eines Kieferzweiges um eine centrale Achse geordnet sind und vereinzelte grössere keilförmige Individuen

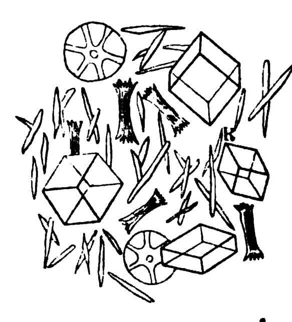
tragen. Letztere kann ich nach ihrer Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen nicht beanstanden, als Aragonit zu betrachten. Der Habitus dieser bei Zusatz von doppelt kohlensaurem Strontian resultirenden stacheligen Ketten, sowie der garbenförmigen Büschel weicht so durchaus von den aus reiner doppelt kohlensaurer Kalksolution erhaltenen rhomboëdrischen Krystallgebilden ab, dass, selbst wenn der Nachweis des Aragonites nicht immer möglich ist, das Ueberraschende derartiger Einwirkungen fremdartiger Zusätze nicht geschwächt wird.

Werden, wie im

Versuch 21 und 22 geschehen, zu 280 Cc. Kalkbicarbonat nur 15, resp. 10 Tropfen kohlensaurer Strontianlösung zugesetzt, so nimmt die Menge der rhomboëdrischen Ausscheidungen zu, die der hanfkornähnlichen, namentlich aber der büscheligen Gebilde ab, während die keilförmigen Krystalle ganz verschwinden. Die rhomboëdrischen Kalkspathindividuen sind in diesem Falle sehr combinationsreich, indem an ihm ausser dem Grundrhomboëder, sowohl das Pinakoid, wie skalenoëdrische Kantenzuschärfungen in der grössten Klarheit auftreten.

Versuch 23. Einer Lösung von Kalkbicarbonat wird solche von doppelt kohlensaurem Strontian durch zwei dünne Fäden sehr langsam zugeführt. Die am 3., 8., 12. und 14. Tage auf einem Glasplättchen abgehobenen Ausscheidungen, welche die ganze Oberfläche hautartig bedecken, bestehen aus scharfen, wasserhellen Rhomboëdern, oft mit Pinakoid, — aus zierlichen sechsspeichigen Rädchen und Scheibchen, vor Allem aber aus an Zahl bei weitem vorwaltenden, hanfkornähnlichen, spiessigen Kryställchen und garbenförmigen Büscheln, wie sie bei jedem der oben beschriebenen Versuche durch einen Zusatz von doppelt kohlensaurem Strontian erzielt wurden. (Figur 9.)

Fig. 9.



Aus den letzt beschriebenen acht Versuchen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen.

Aus einer gleichzeitig vorgenommenen Lösung von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Strontian in kohlensäurehaltigem Wasser krystallisirt der kohlensaure Kalk durchweg und selbst bei mässiger Verdünnung als keilförmiger, prismatischer oder spiessiger Aragonit aus.

Aus einer Lösung von Kalkbicarbonat, welcher man doppelt kohlen-

saure Strontianlösung zusetzt oder durch Dialyse zuführt, wird neben hanfkornähnlichem, spiessigem und keilförmigem Aragonit auch rhomboëdrischer Kalkspath ausgeschieden, und zwar desto mehr, je geringer der Zusatz von Strontianerde ist.

In den resultirenden Aragonitkrystallen lässt sich spectralanalytisch neben dem Kalkgehalt eine Spur von Strontian nachweisen.

Solche Resultate machen es fast zweifellos, das der geringe Strontiangehalt, welcher in zahlreichen natürlichen Vorkommen des Aragonites nachgewiesen wurde, zugleich die Ursache seiner ihn zum Aragonite stempelnden physischen Eigenschaften gewesen ist.

f. Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von Gypssolution.

Versuch 24. Kohlensaurer Kalk und Gyps werden in Wasser suspendirt, durch welches Kohlensäure strömt. Aus der auf diese Weise erhaltenen Lösung haben sich nach 10 Tagen Krystallketten ausgeschieden, welche aus kleinen keilförmigen Individuen und zahlreichen stacheligen Nadeln bestehen. Neben ihnen treten ziemlich grosse deutlich rhomboëdrische Kalkspäthe (R. — mR) auf, so dass der Unterschied zwischen ihnen und den keil- und nadelförmigen Aragoniten sehr auffällig wird.

Ausser den kohlensauren Kalkkryställchen lassen sich zarte, kleine Durchwachsungs-Zwillinge von Gyps erkennen.

Versuch 25. 90 Cc. von doppelt kohlensaurer Kalklösung werden mit ebensoviel Gypswasser gemengt. Es resultiren nach drei Tagen lange, sich vielfach verzweigende und dann wieder vereinende, also netzbildende Ketten von spiessigen, spitznadelförmigen, garbenähnlichen Kryställchen, zwischen welchen einzelne grössere Individuen eingereiht sind. (Fig. 10.) Letztere müssen, wie dies früher geschehen, zum Theil als spitze Pyramiden mit spitzem Doma oder mit Brachypinakoid, zum Theil als Prisma, Brachypinakoid und Brachydoma, endlich als Prisma und Brachydoma gedeutet werden, alle Formen aber sind, gerade wie die aus strontianhaltiger Lösung erhaltenen Krystallgebilde in der Richtung ihrer grössten Ausdehnung stark gestreift.

Fig. 10.



Löst man mit verdünnter Salzsäure den kohlensauren Kalk, so bleiben auf dem Glastäfelchen ausserordentlich zarte, aber sehr deut-

liche Gypskryställchen, nämlich Durchkreuzungszwillinge mit beiderseitig einspringendem Winkel zurück.

Einige Tage später herausgenommene Partien bestehen aus kettenförmigen Aggregaten zarter, spitzer und langer Nadeln, welche sich an ihrer Spitze häufig büschelig oder garbenähnlich zertheilen, dazwischen einzelne grössere Individuen, Combinationen von spitzer Pyramide und spitzem Brachydoma.

Versuch 26. 150 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden mit 30 Cc. Gypswasser gemischt. Die nach drei Tagen erfolgten Krystallausscheidungen bilden sich verzweigende Gruppen. Einzelne derselben bestehen aus fast lauter keilförmigen und nadelig prismatischen Individuen. An einigen der letzteren war die Combination von Prisma mit dem Brachypinakoide, einem spitzen Makrodoma und zuweilen dem Pinakoide oP, — sowie von spitzer Pyramide mit Pinakoid und Brachypinakoid und endlich von Prisma mit einem Brachydoma zu beobachten (Fig. 9). Andere kettenförmige Gruppen bestehen aus lauter spiessigen oder nadelförmigen Individuen. Zwischen allen diesen augenscheinlich aragonitischen Gebilden treten isolirte Rhomboëder von Kalkspath meist in Combination mit oR oder — mR auf.

Die einige Tage später herausgefischten Krystallgruppen erweisen sich als stachelige Ketten von spitzen Nadeln mit einzelnen flach keilförmigen, fast tafeligen Krystallen, nämlich spitzen Pyramiden mit $\infty\breve{P}\infty$ und $m\breve{P}\infty$.

Versuch 27. Zu etwa 1000 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden 40 Tropfen gesättigter Gypssolution gefügt. Nach 10 Tagen haben sich auf der Oberfläche vereinzelte R von grosser Schärfe und Klarheit, oft mit oR, manchmal mit — mR, ebenso vereinzelte, sechsspeichige Scheibchen und zwischen ihnen ausserordentlich zahlreiche zarte Spiesschen und Nädelchen, welche zum Theil garbenförmig oder büschelig zusammentreten, ausgeschieden. In verdünnter Salzsäure lösen sich zuerst die grösseren Rhomboëder und dann erst die Krystallnädelchen, während sehr kleine Glaskryställchen und zwar deutliche Durchkreuzungszwillinge zurückbleiben.

Diese Versuchsreihe berechtigt zu der Schlussfolgerung, dass eine Beimengung von schwefelsaurer Kalklösung zu Kalkbicarbonatsolution einem Theile des resultirenden kohlensauren Kalkes den Anstoss zu aragonitischer Ausbildung geben kann. Daraus und aus Berücksichtigung gewisser paragenetischer Verhältnisse mancher Aragonite geht ferner hervor, dass auch in der Natur eine ähnliche Beeinflussung stattgefunden habe. Eine solche dürfte bei allen Ara-

goniten anzunehmen sein, welche wie die von Aragonien und aus den Pyrenäen mit Gyps verwachsen sind oder in dessen nächster Nachbarschaft auftreten, — ferner bei solchen, in welchen selbst schwefelsaurer Kalk nachgewiesen ist (Jacobsberg, Molina), — und endlich bei den Pseudomorphosen von Aragonit nach Gyps (Schaumkalk von Wiederstädt).

g) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von Bleisalzen.

Versuch 28. In ein 600 Cc. haltendes Becherglas mit doppelt kohlensaurer Kalklösung, welcher etwas schwaches Schwefelwasserstoffwasser beigemengt ist, wird durch zwei Fäden eine stark verdünnte Lösung von salpetersaurem Blei langsam zugeführt. Auf diese Weise sind, sobald man von dem wesentlichsten Factor, der Zeit, absieht, die Bedingungen der natürlichen Kalkspath- und Bleierzbildung hergestellt, wenn es sich in diesem Falle auch nur um Erzielung des erstgenannten Minerales handelt.

Nach einigen Tagen wurden die Ausscheidungen bei 170facher Vergrösserung untersucht und ergaben sich durchweg als rhomboëdrische Formen. Am häufigsten ist die Combination von zwei Skalenoëdern, welche einem Grundrhomboëder mit diagonal flach gebrochenen Flächen ähnelt. Da die zwei Skalenoëder horizontale Combinationskanten zu bilden scheinen, was bei der Kleinheit der Krystalle und der zum grossen Theile ungünstigen Stellung der einzelnen Individuen nicht mit vollkommener Sicherheit zu beobachten ist, so sind dieselben als R 2 + $^2/_5$ R 2 anzusprechen. Nicht selten sind die eben beschriebenen Formen noch combinirt mit R, eine Combination, die je nach dem Vorwalten der Rhomboëder- oder Skalenoëderflächen als R mit skalenoëdrischer Zuschärfung der Pol- und Mittelkanten, oder als Auftreten der R-flächen an der Skalenoëdercombination bezeichnet werden kann. Weniger häufig tritt die skalenoëdrische Zuschärfung der Mittelkanten an R für sich allein auf, ziemlich gewöhnlich hingegen ist die Abstumpfung der Polecken durch oR.

Versuch 29. 600 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden mit sehr schwachem Schwefelwasserstoffwasser gemengt; hierzu wird eine stark verdünnte Solution von salpetersaurem Blei getropft. Sind unter den nach wenig Tagen resultirenden Ausscheidungen auch rhomboëdrische, den vorher beschriebenen ähnliche Formen zu bemerken, die selbst kleinere Gruppen ganz ausschliesslich bilden können, so werden sie doch an Zahl bei weitem übertroffen durch

spiessig-garbenförmige oder büschelige Krystallgebilde, wie wir sie unter den aus strontianhaltigen Lösungen resultirenden Aragonitausscheidungen kennen gelernt haben (Fig. 9) und genau so wie sie Rose als Absatz aus dem Harne des Kaninchens als Aragonit abbildet und beschreibt.

Versuch 30. Fein krystallinischer, mit kohlensaurem Ammoniak aus Chlorcalciumlösung gefällter kohlensaurer Kalk wird mit aus salpetersaurem Blei durch kohlensaures Ammoniak gefälltem Bleicarbonat in Wasser suspendirt und in einen hohen engen Cylinder gebracht, dann wird für mehr als 30 Stunden Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Nach Verlauf dieser Zeit wird eine geringe, als Probe herausgenommene Quantität der Lösung von eingeleitetem Schwefelwasserstoff schwach gebräunt. Bleicarbonat ist somit, wenn auch in geringer Menge, in der Solution enthalten.

Die nach acht Tagen untersuchten Krystallausscheidungen besitzen durchweg den z. B. in Versuch 17 als aragonitisch bezeichneten lang keilförmigen, stark längs gestreiften Habitus, wie er bereits in Fig. 8 wiedergegeben ist.

Versuch 31. 150 Cc. genau derselben Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke und Bleicarbonat, wie die zum vorigen Versuche benutzte, wurde mit 30 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung gemengt. Nach drei Tagen erweisen sich die krystallinischen Ausscheidungen als isolirte, rhomboëdrische Individuen (R. — m R) mit abgerundeten Kanten, zwischen welchen zahllose, aber viel kleinere prismatische Krystalle, entweder einzeln, oder zu zweien unter scharfem Winkel durch einander gewachsen, zerstreut liegen. (Fig. 11.) Dass dieselben die Aragonitfacies des kohlensauren Kalkes repräsentiren, unterliegt keinem Zweifel. Nach ferneren acht Tagen haben alle diese Ausscheidungen lang keilförmige Gestalt und kettenförmige Gruppirung angenommen. Nur selten sind dazwischen liegende rhomboëdrische Formen.

Fig. 11.

Versuch 32. Zu der kohlensauren Kalklösung wird wenig stark verdünnte Bleicarbonatsolution, jede für sich dargestellt, zugesetzt. Es resultiren zahlreiche rhomboëdrische Kalkspathkrystalle, und zwar fast durchgängig die dem Grundrhomboëder ähnliche Combination von 2 Skalenoëdern (wie oben bemerkt wahrscheinlich R 2. $^2/_5$ R2). Zwischen ihnen liegen noch zahlreichere spindel- oder spiessförmige, zu Büscheln gruppirte, einander schräg durchwachsende, oder isolirte Kryställchen, analog allem Obigen, von Aragonit.

Aus dieser Versuchsreihe geht auf das Ueberzeugendste hervor, dass kohlensaurer Kalk bei Gegenwart einer genügenden Menge von Bleisalzlösung als Aragonit auskrystallisiren kann, eine Beobachtung

welche wir in der Natur durch das Vorkommen des Tarnowitzites (eines bleihaltigen Aragonites) bestätigt finden. Geringe Zusätze von Bleicarbonat bedingen hingegen nur einen grösseren Flächenreichthum des resultirenden Kalkspathes.

III. Allgemeine Schlussfolgerungen.

Ist auf der einen Seite durch Rose's Untersuchungen festgestellt worden, dass grössere oder geringere Stärke, sowie verschiedene Temperatur der Lösung heteromorphe Zustände des auskrystallisirenden kohlensauren Kalkes bewirken, so ergiebt die oben mitgetheilte, aus Beobachtung der natürlichen Vorkommen der kohlensauren Kalkerde hergeleitete Versuchsreihe folgende nachträgliche Sätze:

1) Gewisse Zusätze zu den Mineralsolutionen beeinflussen die Krystallgestalt und den Flächenreichthum der resultirenden Mineralindividuen.

2) Einer und derselben Mineralsubstanz kann durch gewisse Zusätze zu ihren Solutionen der Impuls zur Bildung ganz verschiedener Mineralspecies gegeben werden.

3) Kohlensaurer Kalk, der aus kalter, reiner Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke, falls diese nicht allzu stark verdünnt ist, als Kalkspath krystallisirt, nimmt in Folge geringer Zusätze von kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Kalke oder kohlensaurem Strontian zum Theil die Gestalt des Aragonites an.

4) Die Verschiedenheit der Temperatur und Stärke der Lösung sind demnach nicht die einzigen Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes.

Es wird die weitere Aufgabe in dieser Richtung fortgesetzter Versuche sein:

1) Durch zahlreiche Versuche die formende, gewisse Krystallcombinationen oder dimorphe Formen bedingende Beeinflussung aller der Stoffe auf den kohlensauren Kalk festzustellen, welche in der Natur, wie sich aus ihrer Paragenesis mit Aragonit und Kalkspath herausstellt, möglicher Weise einen solchen formangebenden Einfluss gehabt haben mögen.

2) Aus den Resultaten dieser Versuche Schlüsse zu ziehen über die Bedingungen, welche Substanzen erfüllen müssen, um namentlich heteromorphe Zustände anderer Substanzen zu bewirken, kurz eine Gesetzmässigkeit dieser Beeinflussung, einen bestimmten Zusammenhang zwischen formenden und bildsamen Stoffen zu erkennen.

Wie am kohlensauren Kalke wird sich auch an anderen Mineralkörpern eine formangebende Beeinflussung von Seiten fremdarti-

ger Substanzen nachweisen lassen. Theilte mir doch Hr. A. Stelzner aus Freiberg bei Gelegenheit einer Besprechung der von mir am kohlensauren Kalke erzielten Resultate bereits mit, er ziehe aus der Paragenesis gewisser Quarze mit den aus fluor-, bor- oder chlorhaltigen Verbindungen entstandenen Mineralien der Zinn- und Titanformation den Schluss, dass der trapezoëdrische Habitus des gleichzeitig mit diesen auskrystallisirenden Quarzes durch Gegenwart der sich bei Bildung der Zinnmineralien entwickelnden Fluorwasserstoffsäure bedingt sei.

Von einem derartigen neuen Gesichtspunkte aus betrachtet werden sich die Beispiele für die Beeinflussung gewisser bildsamer Substanzen durch fremdartige, formangebende rasch mehren und genügendes Material zur Aufstellung allgemein giltiger Gesetze liefern.

Erläuterung der obigen Holzschnitte.

Fig. 4. Kalkspath, meist R, zuweilen mit — m R oder o R, aus reiner, kalter, gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke.

Fig. 5. Abgerundete Kalkspathrhomboëder nebst zahlreichen prismatischen Aragonitkryställchen, aus stark verdünnter Kalkbicarbonatlösung.

Fig. 6. Kalkspath in zahlreichen rhomboëdrischen und skalenoëdrischen Combinationen; aus Kalkbicarbonatlösung bei Zusatz von Alkalisilicaten.

Fig. 7. Aragonit aus gesättigter Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat. (Versuch 16.)

Fig. 8. Aragonit aus verdünnter Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat. (Versuch 17.)

Fig. 9. Rhomboëder und sechsspeichige Rädchen von Kalkspath nebst hanfkornähnlichen, spiessigen und garbenförmigen Krystallausscheidungen von Aragonit; aus Dialyse von doppelt kohlensaurem Strontian in Kalkbicarbonatlösung. (Versuch 23.)

Fig. 10. Krystallkette von stacheligen, spiessigen, büscheligen, sowie von grösseren deutlich ausgebildeten Aragoniten; aus Kalkbicarbonatlösung bei Zusatz von Gypssolution. (Versuch 25.)

Fig. 11. Kalkspath (R.m R) nebst zahlreichen prismatischen, spiessigen Aragoniten; aus doppelt kohlensaurer Kalklösung bei Zusatz von Bleicarbonat. (Versuch 31.)

LIX.

Ueber das Vorkommen des amorphen Quecksilbersulfids in der Natur.

Von Dr. Gideon E. Moore.

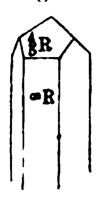
(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 319; 1870.)

Während des Winters von 1867 bis 1868 wurde meine Aufmerksamkeit von meinem geehrten Freunde Prof. J. D. Whitney, Staats-Geolog von Californien, auf ein eigenthümliches schwarzes Quecksilbererz gerichtet, welches er zuerst im Frühjahr 1863 auf einer geologischen Reise durch die Grafschaft Lake in Californien beobachtet hatte. Durch seine höchst eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften wurde Prof. Whitney zu der Vermuthung geführt, dass es sich vielleicht bei weiterer Untersuchung als eine isomorphe Mischung von Quecksilbersulfid und Quecksilberselenid, analog dem Onofrit von Haidinger, erweisen möchte.

Ich übernahm dessen Untersuchung zugleich mit mehreren anderen analytisch-chemischen Arbeiten für das „State geological survey" von Californien. Da aber eine Verzögerung in der Ausgabe der Berichte dieser Anstalt eingetreten ist und die Resultate der Untersuchung von einigem Interesse sind, so habe ich mich zuletzt entschlossen, von der gütigen Erlaubniss des Herrn Prof. Whitney Gebrauch zu machen und dieselben sogleich zu veröffentlichen.

Das Mineral kommt als Verkleidung, auf den Wandungen von Spalten und Höhlungen in einer eigenthümlichen kieselartigen Gangart vor und wird von kleinen Mengen von Eisen- und Kupferkies, derb und krystallisirt, und äusserst kleinen, aber vollkommenen cochenillerothen Krystallen von Zinnober begleitet.

Fig. 12.



Letztere, welche von prismatischem Habitus sind, bieten die Combination ∞R, $^4/_5 R$ dar (Fig. 12). Die Flächen, obgleich glänzend, geben sehr unvollkommene Spiegelungen; die Messungen, welche nur ausgeführt werden konnten, indem man die Spiegelung einer Lampenflamme beobachtete, sind in Folge dessen nur annähernd genau.

Das Mittel aus sechs auf einander folgenden Messungen ist:

	Gef.	Ber.
∞R : ∞R	120° 14′	120°
∞R : 4/5R	137° 42′	136° 36′

Bei der Mehrzahl der Exemplare war die Anordnung im Gange wie folgt:

Erst eine Schicht Eisenkies von mässiger Dicke, auf den Wandungen der Höhlung sitzend, darüber eine verhältnissmässig starke Schicht des schwarzen Minerals, sehr unregelmässig in Dicke, und mit zahlreichen Höhlungen, auf deren Seiten die Zinnober-Krystalle aufgewachsen waren. Der Zinnober kommt auch in feinen Körnern vor, die an einigen Orten mit dem schwarzen Mineral so innig vermengt sind, dass es beinahe wie eine Zwischenstufe zwischen beiden aussieht. Diese Erscheinung ist aber nur oberflächlich. Die Loupe zeigt immer eine scharfe Trennungslinie, denn der Zinnober findet sich stets krystallisirt oder krystallinisch, das schwarze Mineral dagegen immer amorph. Diese Beimischung machte es schwierig, genug von dem reinen Mineral zur Untersuchung zu erhalten. Aber mittelst Aussuchens mit der Loupe unter den kleineren Bruchstücken gelang es mir endlich, eine Probe zu erhalten, welche folgende Eigenschaften zeigte:

Ganz ohne Structur oder Spaltbarkeit. Bruch halbmuschelig bis uneben, mit glänzenden Bruchflächen. Sehr spröde, wenn geschlagen oder gebogen, doch zähe unter dem Messer. Im Achatmörser gerieben, wird das Pulver leicht zu einer festen Masse und nimmt eine hohe Politur und metallischen Glanz, ähnlich dem Graphit, an. Farbe grauschwarz. Glanz metallisch. Strich auf Porcellan rein schwarz. Geschnitten zeigt es eine glänzende Oberfläche. Härte ungefähr 3 von Mohs' Scala, etwas grösser als die des Zinnober, doch wegen Sprödigkeit schwierig genau zu bestimmen. Specif. Gewicht 7,701 bis 7,748; etwas verschieden in verschiedenen Exemplaren wegen beigemischten Zinnobers.

Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Zinnober. Im Kolben sublimirt es vollständig, mit Ausnahme eines ganz kleinen Rückstandes von Quarz und Eisenoxyd. Das schwarze Sublimat liefert ein zinnoberrothes Pulver, wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur des oberen Theils des Kolbens nicht erheblich niedriger ist, als der Sublimirpunkt des Zinnobers. Der Versuch gelingt am besten im leeren Raum. Der Rückstand ist dann nicht Eisenoxyd, sondern Eisensulfid.

Eine qualitative Analyse zeigte bloss Quecksilber, Schwefel und eine sehr kleine Menge Eisen und Kieselerde. Die quantitative Analyse wurde zweimal ausgeführt, wie folgt:

I. a) 1,4065 Grm. nach der Methode von **Wöhler** mittelst Chlorgas zersetzt, lieferten 1,4130 Grm. $BaSO_4$, 0,0036 Grm. unlöslichen Rückstand (Quarz). b) 0,8310 Grm. lieferten 0,8290 Grm. HgS und 0,0040 Grm. Fe_2O_3.

II. a) 1,4893 Grm. oxydirt mittelst Chlorgas in Lösung von kaustischem Kali, lieferten 1,5010 Grm. $BaSO_4$ und 0,0035 Grm. Quarz. b) 1,2365 Grm. oxydirt mittelst Königwasser lieferten 1,2320 Grm. HgS und 0,0081 Grm. Fe_2O_3.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischer Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
S	13,79	13,84	13,82
Hg	85,69	85,89	85,79
Fe	0,33	0,45	0,39
Quarz	0,26	0,24	0,25
			100,25

woraus folgt:

			Schwefel
HgS	98,92	enthalten	13,64
FeS_2	0,83	„	0,44
Quarz	0,25		14,08
	100,00		

Demnach ist das Mineral nichts als Quecksilbersulfid, mit ein wenig beigemengtem Eisenkies und Gangart. Es bleibt noch zu untersuchen, was die Ursache der schwarzen Farbe, des Fehlens der krystallinischen Structur und des niedrigen specifischen Gewichtes ist, welche Eigenschaften das schwarze Mineral in so hohem Grade vom Zinnober unterscheiden. Trotz des sehr befriedigenden Ergebnisses der quantitativen Analyse wäre es doch möglich, dass Spuren von färbenden Substanzen sich bei dieser wie bei der qualitativen Analyse der Beobachtung entzogen haben könnten. Dass die Färbung nicht von der kleinen Menge beigemischten Eisenkieses herrührt, ist klar. Bealey[1]) z. B. fand bei der Analyse eines schönen rothen Zinnobers aus Californien 1,40 Proc. Eisen. Die einzigen flüchtigen Substanzen, welche vermuthlich eine solche Färbung erzeugen könnten, wären Selen, Tellur (?), Arsen (?), Antimon[2]) und endlich bitumenartige Verbindungen, wie diejenigen, welchen Idrialit seine Farbe verdankt. Die grosse Menge des Schwefelwasserstoffniederschlags, die man während der Analyse erhält, könnte wohl Spuren der Erstgenannten verborgen haben, und Kohlenstoffverbindungen würden sich natürlich erst bei besonderer Prüfung zeigen.

[1]) Journ. für prakt. Chemie, **55**, 234.
[2]) Wehrle, Ann. Chem. Pharm., **8**, 181.

Es wurde deshalb der bei der quantitativen Analyse erhaltene schwefelsaure Baryt im Wasserstoffstrom geglüht, wie zur quantitativen Trennung des Selen vom Schwefel geschieht. Dabei fand eine ganz geringe Reduction zu Bariumsulfid statt. Das Pulver, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelte eine Spur Schwefelwasserstoff, erlitt aber keinen bemerkbaren Gewichtsverlust. Ferner wurden 3 Grm. mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um Selen- und Tellursäure zu seleniger und telluriger Säure zu reduciren, und darauf mit schwefliger Säure behandelt. Dabei entstand weder ein Niederschlag, noch eine Färbung der Flüssigkeit, selbst nicht nach langem Stehen. Ein Controlversuch, mit einem gleichen Gewicht des Minerals ausgeführt, dem zuvor einige Mgrm. Selen zugesetzt waren, lieferte eine ausgezeichnete Reaction.

3 Grm., mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen und darauf einer qualitativen Analyse unterworfen, lieferten keine Spur von Arsen, Antimon, oder irgend einer anderen Verunreinigung.

Das gepulverte Mineral gab an Aether kein Bitumen ab. 2,1751 Grm. wurden daher mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Verbrennungsproducte wurden, nachdem sie über eine lange Strecke von gluhenden Kupferdrahtrollen gegangen waren, in Barytwasser geleitet. Kein Niederschlag entstand, bis gegen Ende der Verbrennung gereinigte Luft durch den Apparat gesogen wurde. Der unbedeutende Niederschlag, welcher sich alsdann zeigt, wurde schnell abfiltrirt, gewaschen und in Chlorwasserstoffsäure, der etwas Chlorwasser zugesetzt war, um etwaige schweflige Säure zu oxydiren, aufgelöst. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit von der Spur schwefelsauren Baryts abfiltrirt, und der Baryt als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen. Der Niederschlag wog 0,0155 Grm., was 0,0010 Grm. Kohlenstoff oder 0,04 Proc. des ursprünglichen Minerals entspricht, welche Menge so klein ist, dass sie der unvollkommenen Reinigung der während der Verbrennung angewandten Luft zugeschrieben werden mag.

Keine chemische Ursache für die eigenthümliche Abweichung in den Eigenschaften von Zinnober konnte daher entdeckt werden.

Quecksilbersulfid, wie es im Laboratorium bereitet wird, kommt in zwei verschiedenen Formen vor, welche zuerst von Berzelius als besondere isomerische Modificationen erkannt wurden. Die erstere dieser Formen ist der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn Schwefelwasserstoff in Lösungen von Quecksilberoxydsalzen geleitet wird. Die zweite, welche aus der ersteren durch anhaltendes Schütteln, Behandeln mit alkalischen Sulfiden u. s. w. gewonnen wird, bildet das rothe krystallinische Pulver, Zinnober. Letztere Modifi-

cation allein ist bisher im Mineralreich beobachtet worden. Die Vermuthung schien mir nahe zu liegen, dass ich mit der erstgenannten zu thun hatte, besonders da das sehr niedrige specifische Gewicht sich nicht durch die Annahme von Spuren von Unreinigkeiten erklären lässt. Der natürliche Zinnober besitzt ein specif. Gewicht von 8,0 bis 8,2, im Mittel 8,1. Somit berechnet sich das specif. Gewicht für eine Mischung von obiger Zusammensetzung zu 8,0165, es beträgt aber in Wirklichkeit nur 7,701.

Den schlagendsten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert die unmittelbare Ueberführung des Minerals in die rothe Modification. Eine kleine Menge wurde mit Wasser zum feinsten Pulver zerrieben, in einem Rohre mit einer starken Lösung von Kaliumpentasulfid eingeschmolzen und der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Am Morgen des dritten Tages hatte das Pulver, welches anfangs rein schwarz war, eine röthliche Farbe angenommen. Sobald keine weitere Veränderung zu beobachten war, wurde das Rohr geöffnet. Das Pulver zeigte alsdann eine bräunlichrothe Farbe, zwar nicht mit der des künstlich bereiteten Zinnobers zu vergleichen, aber doch sehr befriedigend für Jemand, der mit den feineren Kunstgriffen vertraut ist, welche zur Erzeugung der schöneren Farbentöne bei letzterem erforderlich sind. Es war ausserdem vielleicht Alles, was in Rücksicht auf die sehr verschiedene Empfindlichkeit gegen chemische Wirkungen, welche zwischen einem natürlichen Mineral und einem künstlichen Niederschlag gewöhnlich besteht, zu erwarten war.

Es schien noch wünschenswerth, das specif. Gewicht des Minerals mit dem des schwarzen Niederschlags zu vergleichen; da aber keine Angaben über den letzteren in den chemischen Werken zu finden sind, so war ich genöthigt, dasselbe selbst zu bestimmen. Dies war nicht leicht. Der Niederschlag besitzt nämlich in hohem Grade die unangenehme Eigenthümlichkeit, eine Luftschicht mit grosser Hartnäckigkeit zurückzuhalten, weswegen eine vollständige Benetzung mit Wasser auf gewöhnliche Weise kaum zu erreichen ist. Wenn man das Pulver mit Wasser kocht, so wird die Mischung mit fast explosiver Heftigkeit herumgeschleudert, und es bildet sich zugleich ein fettiges Häutchen, welches nicht zum Sinken gebracht werden kann. Versuche, die Luftpumpe auf gewöhnliche Weise zu gebrauchen, blieben wegen des starken Schäumens ebenfalls ohne Erfolg. Ich fand mich daher genöthigt, Zuflucht zu einem kleinen Kunstgriffe zu nehmen, von welchem, da er möglicher Weise für Andere unter ähnlichen Verhältnissen nützlich sein dürfte, eine nähere Beschreibung nicht überflüssig erscheinen mag.

Reines Quecksilbersulfid wurde durch Einwirkung von Schwefel-

wasserstoff auf eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bereitet. Alle Vorsicht wurde gebraucht, um eine vollständige Sättigung zu bewirken, und nachdem der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde er durch wiederholtes Waschen mit reinem Kohlenstoffdisulfid von freiem Schwefel völlig befreit.

Eine gewogene Portion von sorgfältig getrocknetem Pulver wurde in einer Pyknometerflasche von dem gewöhnlichen Muster eingebracht (Fig. 13). Diese wurde alsdann mit einer Bunsen'schen Luftpumpe mittelst eines gebogenen Rohres verbunden, in dessen Mitte eine Kugel sich befand, welche Wasser genug enthielt, um die Flasche ungefähr bis zu $^3/_4$ ihres Inhalts zu füllen. Die Verbindung zwischen Rohr und Flasche wurde durch eine feuchte Kautschukhülse luftdicht gemacht. Bald nachdem die Pumpe in

Fig. 13.



Thätigkeit gesetzt worden war und das Quecksilber im Manometer den höchsten Stand erreicht hatte, wurde der Apparat geneigt, wobei das Wasser ruhig aus der Kugel in die Flasche einfloss und das Pulver vollständig benetzte, ohne dass die kleinste Menge Schaum sich bildete. Es blieb nur noch übrig, die Verbindung zwischen Apparat und Pumpe aufzuheben, die Flasche mit Wasser vollzufüllen, und nachdem die Temperatur des Wagezimmers erreicht worden war, zu wiegen.

Drei Bestimmungen, auf diese Weise mit resp. 1,9750, 3,8337 und 3,1150 Grm. ausgeführt, ergaben das specif. Gewicht 7,552, 7,551 und 7,553, im Mittel 7,552 mit Wasser zu 15° als Einheit [1]).

[1]) Es ist bemerkenswerth, dass dieses specif. Gewicht recht gut mit dem berechneten übereinstimmt. Aus dem specif. Gewicht von Quecksilber bei 0° 13,5959 (Regnault) und dem des rhombischen Schwefels 2,045 (Marchand und Scheerer) berechnet sich das Atomvolum des Quecksilbersulfids zu 15,1792, welches dem specif. Gewicht 7,6428 entspricht. Noch vollkommener wird die Uebereinstimmung, wenn wir das specif. Gewicht des klinorhombischen Schwefels zu Grunde legen; wir erhalten dann 7,5188.

Eine Menge Zinnober, dessen specif. Gewicht früher zu 0,090 bestimmt worden war, wurde nach der Methode von Fuchs [1]), durch Erhitzen, bis der Sublimirpunkt eben erreicht worden war, und plötzliches Abkühlen durch Eintauchen in kaltes Wasser in die schwarze Modification übergeführt. (Das Erhitzen geschah in einer Atmosphäre von Kohlensäure.) Das Pulver leitet aber die Wärme so unvollkommen, dass keine augenblickliche Abkühlung durch seine ganze Masse bewirkt werden konnte. Die Umwandlung war daher unvollständig. Das dunkel grauschwarze Pulver besass ein specif. Gewicht von 7,980 und nahm beim Zerreiben eine röthliche Farbe an.

Ich meine, dass obige Thatsachen hinreichen, um die völlige Identität des fraglichen Minerals mit dem amorphen Quecksilbersulfid des Laboratoriums zu beweisen. Der kleine Unterschied im specif. Gewicht rührte theils von der Unmöglichkeit her, genug von dem Mineral für eine specif. Gewichtsbestimmung ohne Beimischung von Zinnober zu erhalten, theils wird derselbe etwa dadurch erklärlich, dass zwischen einem Mineral und einem künstlichen Niederschlag in dieser Hinsicht fast immer ein kleiner Unterschied besteht.

Um den Vergleich zu erleichtern, habe ich die Eigenschaften des natürlichen rothen und schwarzen und die des künstlichen schwarzen Quecksilbersulfids in folgender Tabelle zusammengestellt.

Roth (natürliches)	Schwarz (natürliches)	Schwarz (künstliches)
Krystallisirt oder krystallinisch.	Immer amorph.	Schweres schwarzes amorphes Pulver. Nimmt beim Druck eine hohe Politur und metallischen Glanz an. Durch Sublimation erhalten, bietet es eine schwarze, metallglänzende, völlig amorphe Masse dar (Fuchs, loc. cit.)
Spaltbarkeit, vollkommen.	Ganz ohne Spaltbarkeit.	
Glanz, diamantartig, in den dunkleren Varietäten ins Metallische übergehend.	Glanz, metallisch.	
Farbe, cochenilleroth.	Farbe, grauschwarz.	
Strich, scharlachroth.	Strich, schwarz.	
Specif. Gewicht 8,0—8,2.	Specif. Gewicht 7,701.	Specif. Gewicht 7,552.

Der Unterschied zwischen beiden Mineralien scheint mir grösser zu sein, als der zwischen verschiedenen Varietäten von einer und derselben Species. Ich kann nicht einsehen, warum die Regel, nach welcher Diamant und Graphit als verschiedene Species angeführt

[1]) Pogg. Ann., 31, 581.

sind, nicht eben so gut in diesem Falle Anwendung finden sollte. Ich erlaube mir daher dieses Mineral als eine neue Species in die Wissenschaft einzuführen und ihm unter dem Namen Metazinnober (Metacinnabarit) eine Stelle anzuweisen, die ihn von dem isomeren Zinnober sondert.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass das Mineral früher mit den dunkleren Varietäten des Zinnobers verwechselt worden ist. Von diesen wird es aber durch das gänzliche Fehlen krystallinischer Structur, sowie durch seinen schwarzen Strich und sein niedriges specif. Gewicht leicht zu unterscheiden sein.

Die Ordnung, nach welcher die Mineralien in dem Gange vorkommen, würde folgende Theorie der Bildung des Metazinnobers begünstigen. Der Eisenkies war offenbar zuerst gebildet, vielleicht auf nassem Wege. Wenn nun in einen kalten so ausgefütterten Raum Quecksilbersulfiddämpfe eintreten, so werden sie sich nicht zur rothen, sondern zur schwarzen Modification condensiren, wie die Fuchs'sche Methode zur Bereitung von letzterem genügend beweist. Später, wenn die Temperatur der umliegenden Masse etwas höher geworden ist, wird sich die rothe Modification zu bilden anfangen, und demgemäss finden wir auf allen Exemplaren, dass die feineren Krystalle derselben, als Ueberzug auf der schwarzen Modification vorkommen. Das feinkörnige Gemenge beider dürfte entweder von einer intermediären Temperatur herrühren, oder, es könnte, was wahrscheinlicher ist, da es nicht in allen Exemplaren vorkommt und bisweilen zwischen zwei Schichten von fast reinem Metazinnober eingeschlossen ist, von einer allmählichen Veränderung in molekularem Zustand dieses Minerals zu Zinnober entstanden sein. Ausserdem gewinnt obige Theorie an Wahrscheinlichkeit noch durch die Thatsache, dass das Mineral in einem Gebiet vorkommt, welches an den auffallendsten Zeugnissen vulkanischer Thätigkeit reich ist [1]).

In der Bedington Quicksilver Mine, Lake county, California, kommt das Mineral in bedeutender Menge vor, und nach Angabe des Präsidenten der Gesellschaft, Herrn H. P. Livermore von San Francisco, dessen Güte ich das Material zur obigen Untersuchung verdanke, macht es das häufigste und werthvollste Erz in der Grube aus.

---

[1]) S. Whitney's „Reports of the Geological Survey of California" Vol. I, Geology, S. 80 ff.

LX.

Ueber einige weitere Derivate von Oxysulfobenzid.

Von J. Annaheim.

(Vorl. Notiz.)

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 385; 1870.)

Wie durch Behandlung von Oxysulfobenzid mit Jodäthyl die im Journ. f. prakt. Chem. [2], 1, 14, von mir beschriebene Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4, OC_2H_5 \\ C_6H_4, OC_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2,$$

das Aethyloxysulfobenzid, entsteht, so bildet sich durch ähnliche Behandlung des Oxysulfobenzids mit Jodmethyl und Jodamyl die entsprechende Methyl- und Amyl-Verbindung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}\right\} SO_2}_{\text{Methyloxysulfobenzid}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4OC_5H_{11} \\ C_6H_4OC_5H_{11} \end{matrix}\right\} SO_2}_{\text{Amyloxysulfobenzid}}$$

Das Methyloxysulfobenzid ist isomer mit dem von Cahours auf anderem Wege erhaltenen Sulfanisolid, ob vielleicht identisch, wird die spätere ausführlichere Untersuchung ergeben.

Es ist mir ferner gelungen, neben der früher von mir beschriebenen Chlorverbindung des Oxysulfobenzids die sehr schön krystallisirenden Bromverbindungen von Oxysulfobenzid und Aethyloxysulfobenzid darzustellen.

Wie das Aethyloxysulfobenzid wird sich auch die entsprechende Methyl- und Aethyl-Verbindung nitriren lassen. Ich bin mit der Untersuchung dieser Körper eben beschäftigt, und hoffe die Resultate derselben bald ausführlicher mittheilen zu können.

LXI.

Ueber die chemische Constitution der Diglycolsäure und verwandter Verbindungen.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 386; 1870.)

Die Zusammensetzungsweise der von Heintz [1]) vor zehn Jahren entdeckten, anfangs von ihm „Paraäpfelsäure" genannten Diglycolsäure, welche kurz darauf Wurtz [2]) durch Oxydation des sogenannten Diäthylenalkohols erhielt, ist verschieden interpretirt worden. Ich selbst [3]) habe, da mich die Vorstellungen, welche Heintz [4]) über ihre Constitution ausgesprochen hatte, nicht befriedigten, versuchsweise die Hypothese aufgestellt, die Diglycolsäure möchte Oxymethyl-Malonsäure sein, d. h. zur Malonsäure in gleicher Beziehung stehen, wie die Oxymethyl-Essigsäure (Heintz's Methoxacetsäure) zur Essigsäure.

Heintz [5]) hat diese Hypothese auf Grund neuer von ihm gemachter Versuche als unannehmbar verworfen, und ich selbst bin gegenwärtig der Meinung, dass die noch darzustellende Oxymethyl-Malonsäure mit der Diglycolsäure nicht identisch, sondern bloss isomer ist.

Bei dem Versuche, meine jetzigen rectificirten Ansichten über die Zusammensetzungsweise der Diglycolsäure und der verwandten Verbindungen darzulegen, befinde ich mich wieder in Verlegenheit deshalb, weil ich nicht weiss, und aus den von Heintz aufgestellten Formeln nicht zu entnehmen vermag, welche Gedanken diese Formeln ausdrücken sollen.

Heintz stellt (Ann. Chem. Pharm. 130, 260) für die Diglycolsäure die Formel: $\left.\begin{array}{l} C_2H_2O \\ \left.\begin{array}{r} C_2H_2O \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} O \\ H \end{array}\right\} O$ auf, und spricht sich über deren Bedeutung mit folgenden Worten aus:

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 79, 239, und 85, 267 — [2]) Ann. Chem. Pharm. 117, 136. — [3]) Zeitschr. Chem. (1867) 10, 47 — [4]) Ann. Chem. Pharm. 130, 257 ff. — [5]) Ebend. 147, 188.

„Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass ich die Diglycolsäure als Glycolsäure: $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right\}O$ ansehe, in welcher ein Aequivalent extraradicalen Wasserstoffs durch das einatomige Radical der Glycolsäure: $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ vertreten ist, und da der extraradicale Wasserstoff desselben in der Diglycolsäure durch Metalle leicht ersetzt werden kann, so muss das Radical Aciglycolyl $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$ oder besser $\left.\begin{matrix}CH_2\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$ als entfernteres Radical dieser Säure angesehen werden."

Es ist mir ungeachtet dieser Erläuterung schlechterdings unmöglich, die chemische Vorstellung, welche jene Formel der Diglycolsäure symbolisch ausdrückt, zu fassen, und ebensowenig verstehe ich, was Heintz (Ann. Chem. Pharm. **147**, 190 u. 191) über das Verhältniss seiner typischen Formel der Diglycolsäure zu der von Claus aufgestellten Structurformel sagt.

„Es ist klar," sagt er, „dass die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\end{matrix}\right\}O,$$

welche ich für die Diglycolsäure in Anwendung gebracht habe, und die, welche Claus aufstellt, nämlich die Structurformel:

$$\begin{matrix}C^{OH}_{O}\\CH_2\\O\\CH_2\\C^{O}_{OH},\end{matrix}$$

die als solche natürlich weiter reicht, bis zu der Grenze des überhaupt Darstellbaren, im Grunde dasselbe ausdrücken (?). Wenigstens das steht fest, dass beiden Formeln zu entnehmen ist, dass in der Diglycolsäure ein Atom Sauerstoff die Bindung zweier gleicher Kohlenstoff enthaltender Atomcomplexe übernimmt. In der ersten Formel sind diese gleichen Atomcomplexe $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ formulirt, in der letzteren $\begin{matrix}CH_2\\C^{O}_{OH}\end{matrix}$. — Allerdings erscheint das eine HO in jener von dem eigentlich dazu gehörenden C_2H_2O getrennt. Das ist indessen ganz nebensächlich (?) und durch die Art und Weise, wie die typischen Formeln aufgebaut zu werden pflegen, veranlasst etc."

Einen weiteren Commentar zu seinen Formeln giebt **Heintz** in derselben Abhandlung, S. 192, indem er für die aus dem Diglycolsäurediamid entstehende Diglycolsäure die Formeln:

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_2O \\ \left.\begin{array}{r} C_2H_2O \\ H \end{array}\right\}O \end{array}\right\}O \\ \qquad\qquad H \end{array}\right\}O \text{ und } \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ C_2H_2O \end{array}\right\}O \\ \left.\begin{array}{r} C_2H_2O \\ H \end{array}\right\}O \end{array}\right\}O$$ [1])

aufstellt, und hinzufügt:

„Diese beiden Formeln für die Diglycolsäure drücken offenbar im Wesentlichen dasselbe aus (?), obgleich sie in der Form verschieden erscheinen.“

Ich bekenne, dass ich für solche Elasticität der Formulirungen kein rechtes Verständniss habe, und ich sehe mich dadurch ausser Stande, sie bei diesem Versuche, meine Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Diglycolsäure nicht allein durch Formeln auszudrücken, sondern auch durch Worte deutlich auszusprechen, weiter in Betracht zu ziehen.

Von der, wie ich glaube, allgemein getheilten Vorstellung ausgehend, dass die Kohlensäure und die Ameisensäure das nämliche, aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff bestehende zweiwerthige Radical: CO besitzen, und dass die Ameisensäure Hydrocarbonsäure sei (die Formel: HCOOH gelte als symbolischer Ausdruck ihrer Beziehung zur Kohlensäure), betrachte ich die Essigsäure als Ameisensäure, welche an Stelle des einen Wasserstoffatoms das einwerthige Methylradical enthält, und drücke diese Vorstellung durch die Formel: $(CH_3)COOH$ aus.

Bezüglich der Substitutionsproducte der Essigsäure, z. B. der Monochloressigsäure, theile ich nicht die Vorstellung derer, welche, wie die Formel: $CH_2, Cl.COOH$ ausspricht, der Ansicht sind, dass darin Methylen und Chlor neben einander enthalten sind, sondern ich bin der Meinung, dass, wenn das Chlor in die Stelle des eliminirten Wasserstoffatoms des Methyls eintritt, letzteres selbst als einwerthige stabile Atomgruppe fortbestehen bleibt.

In gleichem Sinne betrachte ich die Glycolsäure als Oxyessigsäure, d. h. als Essigsäure, deren Methyl an Stelle von 1 At. Wasserstoff 1 At. Hydroxyl besitzt, das Glycocoll als Amidoessigsäure, d. i. Essigsäure, worin 1 At. Amid die Stelle von 1 At. Wasserstoff ihres Methyls einnimmt.

---

[1]) Diese Formel würde nach **Heintz's** Schreibweise, wenn ich darin nicht irre, der symbolische Ausdruck für die Zusammensetzung des mit der Diglycolsäure isomeren Glycolsäureanhydrids sein.

Ich habe nachstehende Formeln gewählt, um diese Vorstellungen auszudrücken:

$$H, CO\,OH \text{ — Ameisensäure,}$$

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}CO\,OH \text{ — Essigsäure,}$$

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}CO\,OH \text{ — Monochloressigsäure,}$$

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\HO\end{matrix}\right\}CO\,OH \text{ — Oxyessigsäure (Glycolsäure),}$$

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H_2N\end{matrix}\right\}CO\,OH \text{ — Amidoessigsäure (Glycocoll).}$$

Die Substituirung des Chlors der Monochloressigsäure durch Hydroxyl vollzieht sich nach folgender leicht verständlichen Gleichung:

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}CO\,OK}_{\text{Monochloressigsaures Kali}} + KOH = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\}CO\,OK}_{\text{Oxyessigsaures Kali}} + KCl$$

Es versteht sich von selbst, dass das Chloratom in einem Molekul Monochloressigsäure nicht durch ein zweiworthiges Radical substituirt werden kann. Dies schliesst aber die Möglichkeit nicht aus, dass zweiwerthige Radicale nicht zwei Atome Chlor in zwei Molekülen Monochloressigsäure sollten vertreten können.

Zu den Verbindungen dieser Art, welche in der anorganischen Chemie durch die Nordhäuser Schwefelsäure: $\left(\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\rangle O\Big)''\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ repräsentirt sind, gehört die Diglycolsäure. Sie ist, wie die Monochloressigsäure und Oxyessigsäure, ein Substitutionsproduct der Essigsäure, mit dem Unterschiede, dass sie nicht wie jene von einem, sondern von zwei Molekülen Essigsäure derivirt.

Ich betrachte sie als Diessigsäure, deren jedes ihrer zwei Methylatome an Stelle von 1 At. Wasserstoff die einwerthige Hälfte eines Sauerstoffatoms enthält. Eben dieses untheilbare Sauerstoffatom ist es, welches die beiden substituirten Methylatome, und damit den ganzen Atomcomplex der zwei Atome Essigsäure zusammenhält.

In diesem Sinne bezeichne ich die Diglycolsäure als Oxodiessig-

säure[1]) und wähle die Formel: $\left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle O \left]^{\prime\prime} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$ zum symbolischen Ausdruck jener Vorstellung.

Die von Heintz Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure genannten Verbindungen sind der Oxodiessigsäure analog constituirte Derivate der Essigsäure. Erstere ist Imidodiessigsäure, d. i. Diessigsäure, worin das zweiwerthige Imid: NH dieselbe Rolle spielt, wie der zweiwerthige Sauerstoff in der Oxodiessigsäure, letztere ist dreibasische Nitrilo-Triessigsäure, nämlich dasjenige Derivat von drei Molekülen Essigsäure, welches an Stelle von je 1 At. Wasserstoff der drei Methylatome derselben je ein Drittheil des dreiwerthigen Stickstoffatoms als sie zusammenbindende substituirende Grosse enthält.

Folgende Formeln sollen diese Vorstellungen veranschaulichen:

$$\left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle O \left]^{\prime\prime} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right. \text{ — Oxodiessigsäure (Diglycolsäure),}$$

$$\left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle (HN) \left]^{\prime\prime} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right. \text{ — Imidodiessigsäure (Diglycolamidsäure),}$$

$$\left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle N \left]\begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix}\right. \text{ — Nitrilotriessigsäure (Triglycolamidsäure).}$$

Jene Zusammensetzungsverhältnisse eröffnen die Aussicht auf die Entdeckung noch anderer Verbindungen ähnlicher Constitution, unter diesen auch solcher, welche vier-, fünf- oder sechswerthige Elemente, in eben so vielen Essigsäuremolekülen je ein Methylwasserstoffatom substituirend, enthalten, z. B. einer vierbasischen Sulfuro-Tetraessigsäure und fünfbasischen Phosphor-Pentaessigsäure von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} \overset{IV}{S} \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} \overset{V}{P} \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix}$$

Fassen wir die Diglycolsäure im Sinne obiger Formeln als Oxodiessigsäure auf, so gewinnt die Annahme ziemliche Wahrscheinlichkeit,

[1]) Ich umgehe hier absichtlich den Namen Oxydiessigsäure, weil derselbe zu einer Missdeutung Veranlassung geben konnte, da man unter Oxyverbindungen solche zu verstehen pflegt, welche Hydroxyl im Radical enthalten.

dass dieselbe bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nicht direct in Oxyessigsäure und Essigsäure zerfällt, sondern dass sie durch Assimilation der Elemente von Jodwasserstoff sich zunächst in Glycolsäure und Jodessigsäure spaltet:

$$\underbrace{\left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O\right] \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäure}} + HJ = \underbrace{C \begin{Bmatrix} H_2 \\ HO \end{Bmatrix} COOH}_{\text{Oxyessigsäure}} + \underbrace{C \begin{Bmatrix} H_2 \\ J \end{Bmatrix} COOH}_{\text{Jodessigsäure}}$$

welche letztere dann mit mehr Jodwasserstoff sich in Jod und Essigsäure umsetzt.

Ferner ist zu erwarten, dass die Oxodiessigsäure von fünffach Chlorphosphor, wenn derselbe nicht im Ueberschuss vorhanden ist, zuerst in Oxodiessigsäurechlorid: $\left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O\right] \begin{matrix} CO, Cl \\ CO, Cl \end{matrix}$ übergeführt wird, und dass dieses bei weiterer Behandlung mit Chlorphosphor sich unter Bildung von Phosphoroxychlorid in zwei Moleküle Monochloressigsäurechlorid spaltet:

$$\underbrace{\left[\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O\right] \begin{matrix} CO, Cl \\ CO, Cl \end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäurechlorid}} + PCl_5 = POCl_3 + \underbrace{2\left(C \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix} COCl\right)}_{\text{Chloressigsäurechlorid}}$$

Ich lasse in meinem Laboratorium in dieser Richtung eben Versuche anstellen.

Wurtz hat bekanntlich die Diglycolsäure durch Oxydation der von ihm Diäthylenalkohol genannten Verbindung mittelst Platinschwarz und Salpetersäure gewonnen, und sie gilt seitdem als die zum Diäthylenalkohol in ähnlicher Beziehung stehende Säure, wie die Essigsäure dem Aethylalkohol, die Glycolsäure dem Oxyäthylalkohol zugehört. Diese letzteren Beziehungen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} COH}_{\text{Aethylalkohol}} + O_2 = \underbrace{(CH_3)COOH}_{\text{Essigsäure}} + H_2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C \begin{Bmatrix} H_2 \\ HO \end{Bmatrix} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} COH}_{\text{Oxyäthylalkohol}} + O_2 = \underbrace{C \begin{Bmatrix} H_2 \\ HO \end{Bmatrix} COOH}_{\text{Oxyessigsäure}} + H_2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>O\right]''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäurealkohol}} + O_4 = \underbrace{\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>O\right]\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäure}} + 2\,H_2O$$

Ob Wurtz's Diäthylenalkohol eben diese Zusammensetzung hat, glaube ich bezweifeln zu dürfen. Ich werde bei einer anderen Gelegenheit diesen interessanten Körper, wie überhaupt die Glycole eingehend besprechen, und darzulegen suchen, dass der Oxydationsprocess jenes Diäthylenalkohols zu Diglycolsäure weniger einfach verläuft, als obige Gleichung ausspricht.

LXII.

Ueber Benzoldisulfosäurechlorid und Thioresorcin.

Von Dr. O. Pazschke.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 418; 1870.)

Das Chlorid der Benzoldisulfosäure bildet sich leicht durch Einwirkung von PCl_5 auf getrocknetes benzoldisulfosaures Natron.

Es ist fest und wird aus der ätherischen Lösung in grossen, farblosen, spröden Krystallen erhalten, welche bei 62° schmelzen.

Zinn und Salzsäure wirken nach gelindem Erwärmen heftig auf das Chlorid ein. Das Reductionsproduct lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren und geht in farblosen Oeltropfen über, welche meist schon im Kühler krystallinisch erstarren.

Das gereinigte Product schmilzt bei 27° und siedet bei ungefähr 243°.

Es besitzt einen durchdringenden, dem Benzolsulfhydrat ähnlichen Geruch.

Die alkoholische Lösung der Verbindung giebt mit essigsaurem Blei einen orangefarbenen Niederschlag, welcher einer Bleibestimmung zufolge nach der Formel $C_6H_4S_2\overset{''}{Pb}$ zusammengesetzt ist.

dass dieselbe bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nicht direct in Oxyessigsäure und Essigsäure zerfällt, sondern dass sie durch Assimilation der Elemente von Jodwasserstoff sich zunächst in Glycolsäure und Jodessigsäure spaltet:

$$\underbrace{\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O\right]\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäure}} + HJ = \underbrace{C\begin{Bmatrix}H_2\\HO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Oxyessigsäure}} + \underbrace{C\begin{Bmatrix}H_2\\J\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Jodessigsäure}}$$

welche letztere dann mit mehr Jodwasserstoff sich in Jod und Essigsäure umsetzt.

Ferner ist zu erwarten, dass die Oxodiessigsäure von fünffach Chlorphosphor, wenn derselbe nicht im Ueberschuss vorhanden ist, zuerst in Oxodiessigsäurechlorid: $\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O\right]\begin{matrix}CO,Cl\\CO,Cl\end{matrix}$ übergeführt wird, und dass dieses bei weiterer Behandlung mit Chlorphosphor sich unter Bildung von Phosphoroxychlorid in zwei Moleküle Monochloressigsäurechlorid spaltet:

$$\underbrace{\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O\right]\begin{matrix}CO,Cl\\CO,Cl\end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäurechlorid}} + PCl_5 = POCl_3 + 2\underbrace{\left(C\begin{Bmatrix}H_2\\Cl\end{Bmatrix}COCl\right)}_{\text{Chloressigsäurechlorid}}$$

Ich lasse in meinem Laboratorium in dieser Richtung eben Versuche anstellen.

Wurtz hat bekanntlich die Diglycolsäure durch Oxydation der von ihm Diäthylenalkohol genannten Verbindung mittelst Platinschwarz und Salpetersäure gewonnen, und sie gilt seitdem als die zum Diäthylenalkohol in ähnlicher Beziehung stehende Säure, wie die Essigsäure dem Aethylalkohol, die Glycolsäure dem Oxyäthylalkohol zugehört. Diese letzteren Beziehungen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}COH}_{\text{Aethylalkohol}} + O_2 = \underbrace{(CH_3)COOH}_{\text{Essigsäure}} + H_2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C\begin{Bmatrix}H_2\\HO\end{Bmatrix}\\H\\H\end{matrix}\right\}COH}_{\text{Oxyäthylalkohol}} + O_2 = \underbrace{C\begin{Bmatrix}H_2\\HO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Oxyessigsäure}} + H_2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>O\right]''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäurealkohol}} + O_4 = \underbrace{\left[\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>O\right]\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Oxodiessigsäure}} + 2H_2O$$

Ob Wurtz's Diäthylenalkohol eben diese Zusammensetzung hat, glaube ich bezweifeln zu dürfen. Ich werde bei einer anderen Gelegenheit diesen interessanten Körper, wie überhaupt die Glycole eingehend besprechen, und darzulegen suchen, dass der Oxydationsprocess jenes Diäthylenalkohols zu Diglycolsäure weniger einfach verläuft, als obige Gleichung ausspricht.

LXII.

Ueber Benzoldisulfosäurechlorid und Thioresorcin.

Von Dr. O. Pazschke.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 2, S. 418: 1870.)

Das Chlorid der Benzoldisulfosäure bildet sich leicht durch Einwirkung von PCl_5 auf getrocknetes benzoldisulfosaures Natron.

Es ist fest und wird aus der ätherischen Lösung in grossen, farblosen, spröden Krystallen erhalten, welche bei 62° schmelzen.

Zinn und Salzsäure wirken nach gelindem Erwärmen heftig auf das Chlorid ein. Das Reductionsproduct lässt sich mit Wasserdampfen destilliren und geht in farblosen Oeltropfen über, welche meist schon im Kühler krystallinisch erstarren.

Das gereinigte Product schmilzt bei 27° und siedet bei ungefähr 243°.

Es besitzt einen durchdringenden, dem Benzolsulfhydrat ähnlichen Geruch.

Die alkoholische Lösung der Verbindung giebt mit essigsaurem Blei einen orangefarbenen Niederschlag, welcher einer Bleibestimmung zufolge nach der Formel $C_6H_4S_2\overset{II}{Pb}$ zusammengesetzt ist.

Ebenso geben Kupfersalze eine gelblich-grüne, Silbersalze eine hellgelbe Fällung.

Die Analyse der Verbindung gab der Formel $C_6H_6S_2$ entsprechende Zahlen; ihr chemisches Verhalten charakterisirt sie als Phenyldisulfhydrat.

Da nun durch Versuche von R. Garrik (Zeitschr. Chem. N. F. **5**, 550) nachgewiesen ist, dass die Benzoldisulfosäure beim Schmelzen mit Kali Resorcin giebt, so ist obige Verbindung als Resorcin aufzufassen, in welchem das O durch S vertreten ist; sie kann demnach als Thioresorcin bezeichnet werden.

Die ausführliche Untersuchung des Benzoldisulfosäurechlorids und seiner Abkömmlinge behalte ich mir vor.

Ebenso werde ich versuchen, dem Thioresorcin isomere Verbindungen darzustellen.

Ich bemerke noch, dass Herr Berghändler im hiesigen Laboratorium die entsprechenden Versuche in der Naphtalinreihe ausführt.

LXIII.

Ueber ein neues Chlorplatin.

Von Sidney A. Norton.

(Vorl. Notiz.)

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. **2**, S. 469; 1870.)

Wird 1 Mol. Platinchlorid ($PtCl_4$) in wässeriger Lösung mit einer Lösung von 2 Mol. salpetersaurem Silber vermischt, so fällt die von A. Cammeille [1]) beschriebene gelbe Verbindung von Platinchlorür mit Chlorsilber: $PtCl_2 + AgCl$ nieder. Die davon abfiltrirte gelbrothe Flüssigkeit enthält kein Silber; beim Eindampfen giebt sie Säuredämpfe in reichlicher Menge aus, und setzt schliesslich, wenn sie durch Erhitzen hinreichend concentrirt war, nach kürzerem oder längerem Stehen über Schwefelsäure schöne grosse und wohl ausgebildete rothe Krystalle ab, welche klinorhombisch zu sein scheinen.

---

[1]) Compt. rend. **63**, 553. — Zeitschr. anal. Chem. **6**, 121.

Die Vermuthung, dass diese Krystalle das salpetersaure Salz von Chlorplatinoxyd, nämlich $(PtCl_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{ONO_2}{ONO_2}$ seien, hat sich als irrig erwiesen; sie enthalten keinen Stickstoff, sondern nur Platin und Chlor, und zwar im Verhältniss wie das Platinchlorid, und Wasser.

Dieses gewässerte Chlorplatin unterscheidet sich von dem gewöhnlichen festen Platinchlorid dadurch, dass es an der Luft nicht zerfliesst, im Gegentheil erleiden die Krystalle an trockener Luft eine geringe Efflorescirung, und ferner sehr wesentlich dadurch, dass ihre selbst concentrirte wässerige Lösung durch Salmiak nicht gefällt wird. Erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen beginnt nach und nach Ausscheidung von Platinsalmiak.

Der Versuch, jene Verbindung durch Eindampfen einer überschüssige Salpetersäure enthaltenden Platinchloridlösung darzustellen, hat ein negatives Resultat gegeben. — Dieselbe ist vielleicht eine dem gewässerten Platinchlorid isomere Verbindung von gewässertem salzsauren Platinoxyd: $PtO_2 . 4HCl + aq$ oder salzsaurem Chlorplatinoxyd: $(PtCl_2)O . 2HCl + aq$. — Ich bin mit der genaueren Untersuchung dieser Frage eben noch beschäftigt und beabsichtige auch andere Metallchloride in ähnlicher Weise mit salpetersaurem Silber zu behandeln.

LXIV.

Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 3, S. 28; 1871.)

Neue oder verbesserte Einrichtungen chemischer Laboratorien, die sich bewähren, verdienen zu allgemeinerer Kenntniss gebracht, und zur Nachahmung empfohlen zu werden. Diesem Grundsatze folgend, glaube ich die eben so einfache wie zweckentsprechende

Ventilationsvorrichtung

beschreiben zu sollen, durch welche die Arbeitszimmer des Leipziger neuen Laboratoriums beständig mit frischer Luft gespeist werden.

Kein Gebäude bedarf in seinen Räumen guter Ventilation mehr, als die Laboratorien, wo oft dreissig und mehr zum Theil unerfahrene junge Chemiker in einem Saale zugleich experimentiren, und die Luft mit Dämpfen und übel riechenden Gasen schwängern. Auch die Erfahreneren und Geübteren können es nicht immer vermeiden, auf diese Weise die Atmosphäre in den Arbeitszimmern zu verderben.

Beim Bau des gedachten Laboratoriums ist deshalb von vornherein darauf Bedacht genommen worden, die Arbeitssäle gut zu ventiliren.

Einiges tragen zur Reinigung und Erneuerung der Luft in jenen Sälen immer schon die kleinen Dampfzüge bei, wie sie Hofmann zuerst im Bonner Laboratorium in den Fensterpfeilern zweckmässig angebracht hat, und welche verdiente Nachahmung gefunden haben; aber dieselben reichen lange nicht aus, so viel Luft aus den Zimmern aufzusaugen, als nöthig ist, um die Atmosphäre darin hinlänglich rein zu erhalten. — Zudem ist es kaum möglich, zur Winterszeit bei geschlossenen Thüren und Fenstern mehrere derselben zu gleicher Zeit in Wirksamkeit zu setzen. Die Luftmenge, welche durch die Fugen der Fenster und Thüren und durch die porösen Aussenwände in den Raum eindringt, ist geringer, als das Luftquantum, welches die zehn Schlote, die in einem der Arbeitssäle des hiesigen Laboratoriums von eben so vielen Dampfzügen ausgehen, aufsaugen. Die Folge davon ist, dass die am besten ziehenden resp. angewärmten Schlote vorzugsweise guten Zug nach oben haben, und dass durch die übrigen der Luftstrom von oben nach unten geht. In diesem Falle bleibt auch das Anzünden von Gasflammen in den Schloten mit conträrem Zug erfolglos; wohl aber nimmt der Zug in allen Schloten meist sogleich die normale Richtung, wenn durch Oeffnen eines Fensters oder auf passende andere Weise der Luft von aussen in genügender grösserer Menge Eingang verschafft wird.

Dies ist im neuen Leipziger Laboratorium auf einfachste Weise und dauernd dadurch erreicht, dass ein weiter Schornstein [1]), welcher sich aus dem Kellerraum vom Niveau des angrenzenden Hofs oder Gartens erhebt, in einer Ecke des Saales zwei Fuss unter der Decke desselben offen ausmündet. Derselbe saugt unten mittelst einer seitlich angebrachten weiten Oeffnung aus dem Freien gute reine Luft auf, und führt dieselbe, im Winter durch darin stehende lang gestreckte Dampföfen erwärmt, dem Zimmer von oben zu.

[1]) Die Weite desselben muss der Grösse des Zimmers angemessen sein. In dem erwähnten Saale von 650 Cubikmeter Inhalt hat der in denselben ausmündende 11 Meter hohe Schornstein eine Weite von 0,65 Quadratmeter (8 Quadratfuss).

Durch diese continuirliche Einfuhr einer grossen Menge mässig erwärmter Luft gelangt die Zimmerluft unter einen gewissen Druck, welcher hinreicht, um sämmtliche gedachte zehn Schlote der verschiedenen Dampfzüge, wenn es erforderlich ist auch zu gleicher Zeit, in guten Zug zu bringen, und welcher es meist unnöthig macht, dass man sie durch Gasflammen anwärmt.

Da das Luftquantum, welches jene zehn Schlote der Dampfzüge, selbst wenn sie sämmtlich zugleich und continuirlich in Thätigkeit gesetzt würden, was selten der Fall ist, überhaupt aufzusaugen vermögen, zur genügenden Ventilation des Zimmers nicht ausreicht, so befindet sich in der dem Schornstein für die Luftzufuhr diametral gegenüber liegenden Ecke eines jeden Saales ein zweiter unten geschlossener Schornstein von gleichen Dimensionen, in welchen (aus dem betreffenden Saale) ein oder zwei durch Schieber ganz oder theilweise schliessbare weite seitliche Oeffnungen führen, und welcher eine eben so grosse Menge Luft aus dem Zimmer aufsaugt, als der andere Luftcanal demselben zuführt. Von den beiden Oeffnungen befindet sich eine dicht über dem Fussboden, die andere unterhalb der Decke, und es werden dieselben je nach Umständen unter Berücksichtigung des Bedürfnisses der Dampfzüge, bald mehr bald weniger weit geöffnet.

Diese Ableitungsschornsteine zu heizen, hat sich fast durchweg als unnöthig erwiesen, wozu allerdings der Umstand viel beiträgt, dass das Laboratorium ein flaches, mit sogenannter Holzcementbedeckung versehenes Dach[1]) besitzt, über welches sämmtliche

[1]) Diese Art der Bedachung hat sich ausgezeichnet bewährt und besitzt überhaupt eine Menge von Vorzügen. Die 5 bis 7 Cm. dicke Schicht von Sand und grobem Kies, welche die obere Lage des flachen Daches bildet, und demselben das Ansehen eines chaussirten Weges giebt, macht das Dach völlig unempfindlich gegen den stärksten Hagelschlag, und schützt das Gebäude, wenn in der Nachbarschaft ein Schadenfeuer ausbricht, vor Entzündung durch auf dasselbe herabfallende brennende Gegenstände. Ferner widersteht es starken Windstürmen. Als im December 1869 die Dächer aller Nachbarhäuser durch die damaligen heftigen Stürme zum Theil bedeutenden Schaden litten, ist das Holzcementdach des Laboratoriums ganz unberührt geblieben.

Die schönen Bodenräume der so bedachten Gebäude sind im Gegensatz zu den mit Schiefer oder gar mit Zink gedeckten Häusern im Sommer kühl und im Winter in dem Grade gegen Kälte geschützt, dass sich darin leicht zu wärmende wohnliche Zimmer herrichten lassen.

Ein weiterer Vorzug dieser Bedachung ist der, dass die Herstellung derselben mit ihrer einfachen Subconstruction halb soviel kostet, als ein gleich grosses Dach von englischem Schiefer oder von Zink.

Als Curiosum sei noch bemerkt, dass man in Leipzig, wo die Holzcement-Dächer schon ziemlich häufig sind, auf denselben kleine Gärten mit Blumenbeeten und schattigen Lauben angelegt findet.

150 Essen mehrere Fuss hervorragen, und dass sich in der Nähe kein anderes höheres Gebäude befindet.

Ich habe, um die Wirkung jener Ventilationsvorrichtung zu prüfen, folgenden Versuch gemacht. In einem der grösseren Arbeitssäle wurden, während die beiden Schornsteine für Zufuhr und Abfuhr der Luft, wie auch alle Dampfzüge geschlossen waren, an mehreren Stellen Schalen mit Salzsäure und mit Ammoniak je zwei neben einander erhitzt, bis der Saal mit Salmiakdämpfen in dem Maasse erfüllt war, dass sich die Gegenstände auf die Entfernung eines Meters nicht mehr gut erkennen liessen. Es wurden alsdann die beiden einander gegenüberliegenden Ventilationsschlote geöffnet.

Nach Verlauf von 15 Minuten hatte die durchströmende Luft die Salmiaknebel schon in dem Grade verdünnt, dass sich die Gegenstände von einem Ende des Saales bis zum andern erkennen liessen, nach weiteren 15 Minuten war der Nebel nicht stärker, als er gewöhnlich in nicht ventilirten Laboratoriumsräumen, wo Viele zusammen arbeiten, zu herrschen pflegt, und nach im Ganzen 45 Minuten war die Atmosphäre wieder völlig rein.

Wenn man in Betracht zieht, dass ein solcher Luftstrom den ganzen Tag über, im Sommer auch zur Nachtzeit, die Arbeitszimmer durchstreicht, so darf es nicht Wunder nehmen, dass darin stets eine gute reine Luft herrscht, so weit das überhaupt in einem chemischen Laboratorium möglich ist.

So einfach und leicht herzustellen jene Art der Ventilation ist, so ist es doch keineswegs gleichgültig, welche Weite die die Luft zu- und abführenden Ventilationscanäle besitzen. Baut man dieselben zu eng, so bleibt die einströmende Luftmenge leicht hinter dem Bedarf zurück, und zugleich — und das ist ein noch grösserer Uebelstand — entsteht dadurch in den zu ventilirenden Zimmern ein unerträglich scharfer Luftzug. Ein weiter Luftcanal, worin sich eine grössere Luftmenge mit geringerer Geschwindigkeit bewegt, lässt den Luftdurchzug im Zimmer viel weniger empfinden.

Die zuvor angegebenen Dimensionen, und das Verhältniss der Weite und Höhe des Luftzufuhrcanals zur Grösse der betreffenden Räume sind hier so glücklich getroffen, dass man bei voller Ventilation in den Arbeitssälen an keinem Platze störenden Luftzug empfindet, und dass auf allen Arbeitstischen die Gasflammen ruhig brennen.

Heizung.

Um einen grösseren Complex zusammengehöriger Räume gleichzeitig und gleichmässig zu heizen, dürfte Centralheizung sich am meisten empfehlen. Von den drei Systemen derselben, Luft-, Wasser- oder Wasserdampfheizung, habe ich bei Einrichtung des hiesigen Laboratoriums letzterer hauptsächlich aus dem Grunde den Vorzug gegeben, weil im Laboratorium der Wasserdampf zugleich mancherlei andere Verwendung findet.

Aus dem ziemlich in der Mitte der Gebäudetheile im Souterrain liegenden Dampfkessel strömt der Wasserdampf in 30 zu heizende Räume mit zusammen 46 Oefen und heizt ausserdem noch mittelst unter dem Fussboden liegender eiserner Röhren den grossen Hörsaal. Die Oefen sind so eingerichtet, dass man je nach Bedürfniss viel oder wenig Dampf einströmen lassen oder auch sie ganz absperren kann, ohne dass die Dampfheizung dadurch eine Unterbrechung erfährt. Das in der Leitung und den Oefen condensirte Wasser fliesst in den Dampfkessel zurück, woraus eine bedeutende Ersparniss an Brennmaterial wie auch an Wasser selbst erwächst. Nach den gemachten Erfahrungen sind bei nicht zu strenger Kälte, wenn der Dampfkessel Morgens früh um 6 Uhr geheizt wird, sämmtliche Laboratoriumsräume um 9 Uhr gleichmässig angenehm durchwärmt [1]).

Eine vom Dampfkessel sich abzweigende zweite Leitung gestattet die Benutzung des Wasserdampfes zu noch anderen, chemischen Zwecken, zunächst zur Gewinnung von destillirtem Wasser und damit zugleich zur Heizung der kupfernen Trockenschränke. — Letztere sind so construirt, dass der die einzelnen Zellen derselben umspülende Wasserdampf unten und zwar wenige Zoll über dem unteren Boden in den Trockenschrank einströmt und an der entgegengesetzten Seite oben wieder austritt, um dann durch Zinnröhren zur Condensirung dem Kühlfass zugeführt zu werden.

Die aus den eisernen Dampfröhren mechanisch fortgeführten Unreinigkeiten setzen sich bei jener Disposition in dem Trockenschrank ab, und der aus diesem weiter gehende Wasserdampf liefert ganz reines destillirtes Wasser. Das im Trockenschrank condensirte heisse Wasser wird von Zeit zu Zeit an einer Stelle abgelassen, wo es zum Reinigen der Gefässe etc. dient.

---

[1]) Die Anlage dieser Dampfheizung ist von den Herren Gebr. Sulzer in Winterthur ausgeführt. Sie hat sich vorzüglich bewährt.

Eine weitere Verwendung findet der Wasserdampf zum Heizen der in den Arbeitszimmern vertheilten Wasserbäder. Statt der vielen kleinen Wasserbäder zum Erhitzen von Schalen mit Flüssigkeiten u. dergl., die mit Kohlen, Spiritus oder Gas erhitzt zu werden pflegen, und in denen bei ungenügender Aufsicht das Wasser leicht verkocht, dienen für die Mehrzahl der Fälle einige wenige grössere Wasserbäder, welche mit Wasserdampf aus dem Dampfkessel gespeist werden. Dieselben bestehen aus grossen 1 M. breiten und 0,6 M. tiefen aber niedrigen (höchstens 7 Cm. hohen) kupfernen Kästen, deren oberer Boden mehrere grössere und kleinere runde Ausschnitte hat zur Aufnahme der Abdampfschalen. Diese Oeffnungen sind ausserdem durch passende Deckel verschliessbar. In die Kästen, welche in einer mit einer geschliffenen Schieferplatte bedachten Nische stehen, die vorn ein Glasschiebefenster hat, strömt seitlich der Wasserdampf ein, und zwar zunächst durch eine den Kasten diagonal durchsetzende kupferne mit vielen feinen Löchern versehene Röhre, aus welcher er sich nach allen Seiten hin gleichmässig in dem Wasserbade verbreitet. Das condensirte Wasser fliesst durch ein passend angebrachtes Bleirohr in den allgemeinen Abzugscanal ab.

Diese Dampfbäder haben vor den gewöhnlichen kleinen Wasserbädern noch den Vorzug, dass sie jeden Augenblick in Wirksamkeit gesetzt werden können. Man hat nur den Hahn zu öffnen, um die zu erhitzenden Gegenstände von Dampf umströmen zu lassen.

Zu den Vortheilen, welche die Wasserdampfheizung gewährt, gehört endlich auch, dass man den Dampf noch zu mannigfachen anderen Zwecken, z. B. zum raschen Erhitzen von Wasser durch directes Einleiten in dasselbe, zum Destilliren etc. benutzen kann, wenn dazu die geeigneten einfachen Vorrichtungen getroffen sind. Es bedarf dazu nichts weiter, als aus den Dampfleitungsröhren ausmündender Schlauchhähne, und darüber gesetzter starker Gummischläuche. Im hiesigen Laboratorium sind deren an verschiedenen Stellen, hauptsächlich in den zur Darstellung von Präparaten bestimmten allgemeinen Arbeitszimmern, mehrere angebracht, und finden häufige Verwendung.

Die Menge Wasserdampf, welche zu den genannten speciell chemischen Zwecken benutzt wird, ist im Vergleich mit der Menge, welche zur Heizung der Räume dient, so gering, dass sie den Kostenaufwand, welchen die Dampfheizung während der Wintermonate verursacht, kaum merklich erhöht, woraus dem Laboratorium selbstverständlich eine bedeutende Ersparniss erwächst.

Um für die Erzeugung von Wasserdampf zur Gewinnung von destillirtem Wasser, zur Heizung der Trockenschränke und der

Dampfbäder etc. während des Sommers nicht auch den grossen Dampfkessel heizen zu müssen, wird für diese Zeit ein Kessel benutzt, welcher mit ungefähr einer Atmosphäre Ueberdruck arbeitet und aus welchem der Dampf durch dasselbe Röhrensystem in die entferntesten Theile des Laboratoriums sich verbreitet.

Schwefelwasserstoff-Vorrichtung.

Der schlimmste Gast in chemischen Laboratorien ist der unvermeidliche Schwefelwasserstoff. Gegen den Geruch desselben im hohen Grade empfindlich, bin ich beim Bau des Laboratoriums ganz besonders darauf bedacht gewesen, geeignete Vorrichtungen zu treffen, die es ermöglichen, diesen hässlichen Geruch aus den Arbeitssälen zu verbannen.

Der Erfolg hat meinen Erwartungen entsprochen, ja dieselben noch übertroffen, und ich meine deshalb auch diese erprobte Laboratoriums-Einrichtung hier beschreiben zu sollen.

Nach dem Vorbilde des Schwefelwasserstoffgasometers, welches Städeler[1] im Laboratorium der Züricher Polytechnischen Schule hat aufstellen lassen, ist im Souterrain des hiesigen Laboratoriums ein ähnlicher Gasometer gleicher Construction wie die der Leuchtgasfabriken (von 1,6 M. Durchmesser und 2 M. Höhe) errichtet. Die Füllung desselben geschieht von einem nebenan gelegenen Raume aus, mittelst nicht sehr grosser Entwickelungsgefässe, welche so eingerichtet sind, dass sie verschlossen abgenommen und im Freien entleert, resp. mit Schwefeleisen und Salzsäure gefüllt werden können. — Während der Entwickelung selbst ist gar kein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar. Auch ist das Wasser, das dem Gasbehälter als Sperrflüssigkeit dient, auswendig rings um den eigentlichen Gasometer mit einer Oelschicht bedeckt, welche das Abdunsten des Schwefelwasserstoffs aus dem damit gesättigten Wasser hindert.

Das im Gasometer gesammelte Gas kommt in zwei über einander liegenden Zimmern des Parterres und der ersten Etage zur Verwendung, die unmittelbar an den 28 M. (100 Sächs. Fusse) hohen Schornstein grenzen, welcher die Dampfkesselheizung in Zug setzt, und welcher ausserdem bestimmt ist, allen Schwefelwasserstoff aufzusaugen, der in jenen beiden Räumen der Gasleitung überflüssig entströmt. Das wird auf folgende Weise erreicht.

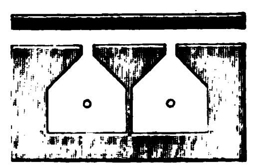
An der dem Fenster gegenüber liegenden Rückwand des betreffenden Zimmers steht auf einem schmalen langen Tisch *aa* (Fi-

[1]) Städeler ist am 11. Januar 1871 in Hannover einem Brustleiden erlegen.

gur 15) ein Aufsatz mit einer Anzahl kleiner hölzerner Schränkchen von je 6 Dcm. Höhe, 2,5 Dcm. Breite und 3 Dcm. Tiefe. Jedes derselben ist vorn mit einem Glasthürchen versehen von zwei Scheiben, deren untere mit dem Holzrahmen aufwärts geschoben werden kann. Fig. 15 zeigt acht solcher Schränkchen, fünf verschlossen, eins (Nr. 7) ganz, ein anderes (Nr. 3) halb geöffnet und bei einem dritten (Nr. 6) sieht man die untere Glasscheibe zur Hälfte gehoben.

Wie das ganz offene Schränkchen (Nr. 7) erkennen lässt und wie noch deutlicher Fig. 14 zeigt, gehen diese Kästen nach hinten spitz zu und enden daselbst in einem von oben bis unten reichenden Schlitz von 4 Cm. Weite. Sämmtliche Kästen münden mit diesem Schlitz in einen dahinter liegenden horizontal gehenden gemeinschaftlichen Canal von gleicher Höhe wie die Kästen mit 8 Cm. Tiefe, ebenfalls von Holz, welcher links durch die zu diesem Zwecke durchbrochene Wand *A* hindurch bis in den dicht angrenzenden Schornstein sich fortsetzt. Das Endstück dieses Canals, so weit es die Wand durchsetzt, ist aus Zinkblech geformt.

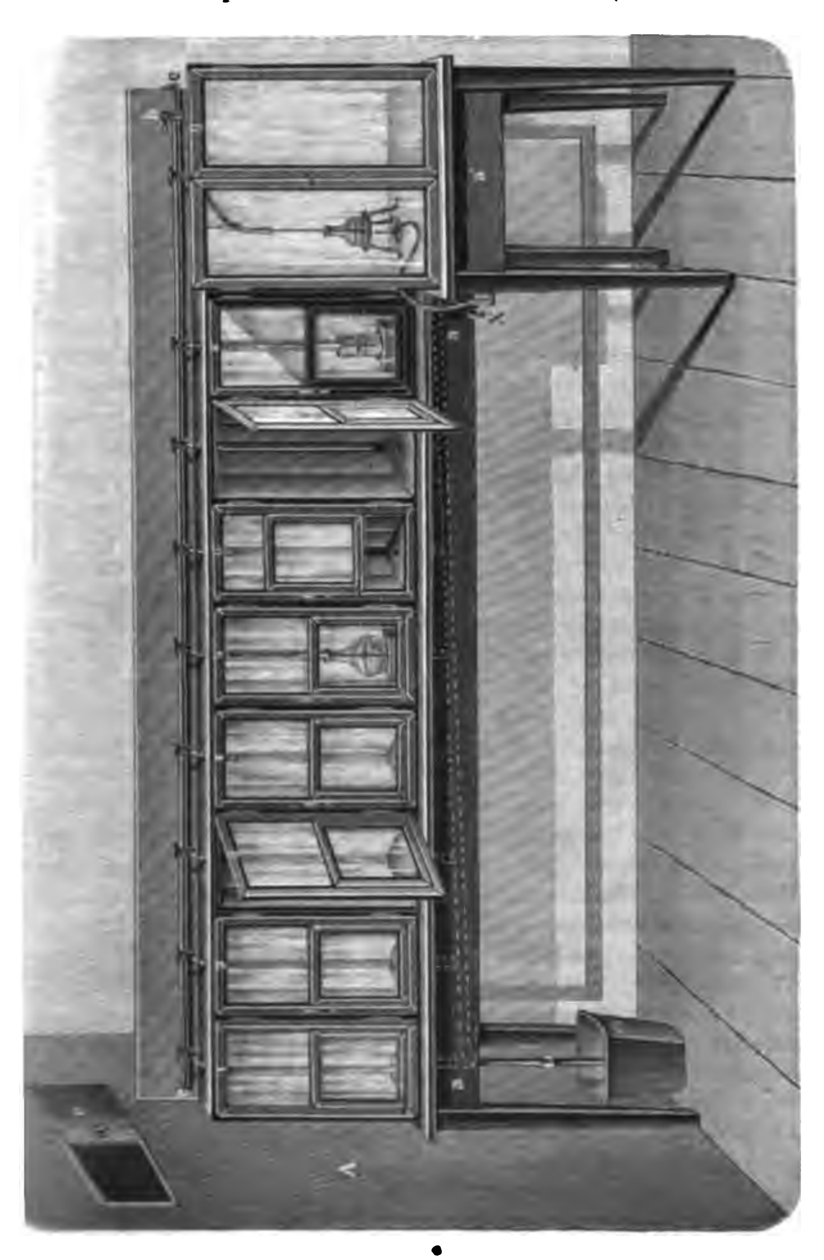
Fig. 14.



Die Zugkraft des hohen Schornsteins ist so stark, dass, wenn an einen der kleinen Schränke die Thür handbreit geöffnet wird, sie im Augenblicke, wo man dieselbe loslässt, mit Heftigkeit zuschlägt. Begreiflicher Weise wird bei solchem Zug aller Schwefelwasserstoff, welcher in die Kästen gelangt, sofort vollständig aufgesogen.

Das oberhalb der Schränkchen liegende, an der hölzernen Rückwand befestigte Bleirohr *cc*, durch den Hahn *b* abschliessbar, communicirt mit dem Schwefelwasserstoffgasometer, und führt das Gas den Kästen durch je eine rechtwinklig sich abzweigende Röhre zu, welche, nahe über denselben liegend, vorn abwärts gebogen ist, und durch die Mitte der Decke 5 Cm. lang vertical in den Kasten hineinragt, so dass über dieses Endstück bequem ein Gummischlauch sich schieben lässt.

Jedes der oberhalb der Schränke vom Hauptrohr sich abzweigenden Röhrenstücke führt, wie Fig. 15 zeigt, einen gewöhnlichen Gashahn, ausser diesem aber noch eine zweite dicht dahinter liegende (auf der Abbildung nicht sichtbare) Vorrichtung zum Verschliessen, Hahn ohne Griff, welcher nur mit einem dazu gehörenden besonderen Schlüssel zu öffnen und zu schliessen ist. Dieser zweite Verschluss ist bestimmt, der Vergeudung von Schwefelwasserstoff vorzubeugen, und wird deshalb ein für alle Male so gestellt, dass, auch wenn der vordere Gashahn ganz geöffnet ist, immer nur wenig Gas auf einmal ausströmen kann.



Die Gefässe mit Flüssigkeit, in welche Schwefelwasserstoff eingeleitet werden soll, werden in die Kästen gestellt, die das Gas einleitende Glasröhre wird mittelst Gummischlauch mit dem unter der Decke ausmündenden Schlauchhahn verbunden und der Hahn geöffnet. — Während das Gas einströmt, ist das Schiebfenster der Kästen etwas zu öffnen.

Um zu verhüten, dass, wenn ein solches Gefäss in einem der Kästen zerbricht oder umgeworfen wird, der Inhalt in den dahinter liegenden Canal sich ergiesst oder nach vorn ins Zimmer überfliesst, ist der Boden der Kästen vorn und hinten mit einer fingerbreit hohen Holzleiste eingefasst, und ausserdem in der Mitte mit einer runden Durchbohrung versehen, durch welche das Uebergeflossene sich in ein unter dem Tisch der Länge nach hinlaufendes schwach geneigtes Bleirohr ergiesst, welches am Ende in verticaler Verlängerung in einen unten stehenden geräumigen Trog hinabragt. Auf Fig. 15 ist dieses Abflussrohr nebst den aus den Kästen in dasselbe einmündenden Röhrenstücken durch punktirte Linien bezeichnet.

Neben den acht kleinen Schränken befindet sich noch ein neunter, grösserer, mit zwei Glasthüren, auf einem weiter vorspringenden Tische a'. Derselbe ist 5 Dcm. breit, 5,5 Dcm. tief, 6 Dcm. hoch, und communicirt hinten ebenfalls durch einen verticalen Schlitz mit dem in den Schornstein einmündenden Zugcanale. Dieser grössere Schrank ist bestimmt theils zur Aufnahme grösserer, in die kleinen Schränke nicht passender Gefässe, theils zum Einleiten von Schwefelwasserstoff in solche Flüssigkeiten, welche, wie Lösungen von Arsensäure, während der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, erhitzt werden müssen.

Zu diesem letzteren Zwecke befindet sich seitlich am Tisch ein Gashahn x, von welchem aus ein Schlauch zu dem Gasbrenner im Kasten selbst führt, wie Fig. 15 zeigt. Der obere Boden dieses Schrankes ist auf seiner unteren Fläche mit Zinkblech bekleidet, um das Holz vor der strahlenden Wärme zu schützen.

Die beiden Zimmer, in welchen die beschriebene Schwefelwasserstoffvorrichtung sich befindet, sind so gelegen, dass man von den Arbeitssälen nicht direct in sie gelangt. Der Weg führt von diesen erst durch einen sie verbindenden Gang und von da noch durch den zur Darstellung von Präparaten bestimmten Saal. Ferner ist Vorkehrung getroffen, dass die mit Schwefelwasserstoff frisch imprägnirten Flüssigkeiten von den Niederschlägen im Schwefelwasserstoffzimmer selbst abfiltrirt werden.

Um die kleine Menge des hierbei in die Atmosphäre des Zimmers gelangenden Schwefelwasserstoffs zu entfernen, dient die in der Wand A angebrachte, durch einen Blechschieber e verschliess-

bare weite Oeffnung, welche direct in den grossen Schornstein führt. Bei der starken Zugkraft des letzteren genügt es, den Schieber wenige Minuten zu öffnen, um die Luft des kleinen Raumes vollkommen zu reinigen und durch frische Luft zu erneuern.

LXV.

Ueber chinonartige Abkömmlinge des Thymol.

Von E. Carstanjen.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. 3, S. 50; 1871.)

Gelegentlich einer grösseren Untersuchungsreihe über Nitro- und Amidothymolderivate, welche ich in Kurzem zu veröffentlichen gedenke, fand ich, dass das Diamidothymol $C_{10}H_{11}(HO)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln, namentlich von Eisenchlorid und Platinchlorid, mit grosser Leichtigkeit in einen stickstofffreien Körper übergeht, welcher bei einer Zusammensetzung nach der empirischen Formel $C_{10}H_{12}O_3$ sich deutlich als das von einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ stammende Oxychinon: $C_{10}H_{11}(HO)\overset{''}{O_2}$ charakterisirte. Diese Thatsache hat mich veranlasst, die spärlichen Beobachtungen, welche uns bisher über die chinonartigen Körper der Thymol-, oder wenn man will Thymo-Cymolreihe, vorliegen, einer experimentellen Revision zu unterwerfen, welche mir um so nothwendiger erschienen ist, da eben diese bisherigen Beobachtungen in Formeln Ausdruck gefunden haben, welche einfache Beziehungen zu den Körpern, von welchen ausgegangen wurde, nicht mehr erkennen lassen.

Bekanntlich hat Lallemand [1]) durch directe Oxydation des Thymol mittelst Braunstein und Schwefelsäure wohl charakterisirte Verbindungen dargestellt, deren Aehnlichkeit im Verhalten mit Chinon und Hydrochinon aus Chinasäure ihm nicht entging, deren

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **101**, 199; **102**, 119. Compt. rend. **40**, 1002.

Formeln aber zu dem Thymol, von welchem er ausging, nicht mehr in einfachen Beziehungen standen.

Dem Thymoïl und Tymoïlol, so nannte Lallemand die dem Chinon und Hydrochinon entsprechenden Körper, sollten die Formeln: $C_{24}H_{16}O_4$ und $C_{24}H_{18}O_4$ oder nach jetzigen Atomgewichten $C_{12}H_{16}O_2$ und $C_{12}H_{18}O_2$ zukommen, ausserdem beschrieb Lallemand ein intermediäres Product, dem Chinhydron entsprechend, von der Formel: $C_{24}H_{34}O_4$, welches er Thymeïd nannte und einen aus dem Thymoïl durch Insolation hervorgehenden Körper, das Oxythymoïl, von der Formel: $C_{12}H_{16}O_3$.

Schon Kekulé macht in seinem Lehrbuche (3, 148) darauf aufmerksam, dass nicht einzusehen ist, wie das Thymol $C_{10}H_{14}O$ bei der Oxydation in einen kohlenstoffreicheren Körper übergehen könne, und wenn auch Lallemand angiebt, dass bei der Oxydation des Thymol gleichzeitig Ameisensäure auftrete, und wir durch Carius wissen, dass die von der Zersetzung eines Benzolmoleküls herrührende Ameisensäure sich im Entstehungsmomente und bei gleichzeitiger Einwirkung oxydirender Agentien, mit einem zweiten Benzolmolekül unter Wasserstoffaustritt vereinigen kann, so musste doch die Entstehung eines chinonartigen Derivates von höherem Kohlenstoffgehalt aus dem Thymol im höchsten Grade unwahrscheinlich bleiben.

Zur Darstellung des sogenannten Thymol wurden 60 Grm. reines Thymol mit 40 Grm. concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemenge unter fortwährendem Umrühren einer Temperatur von 50 bis 60° ausgesetzt. Das Thymol schmilzt zuerst, färbt sich etwas bräunlich und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu röthlich-weissen harten Krystallen von Thymolsulfosäure. Ich habe nicht constatirt, ob hier ausschliesslich die von Engelhardt und Latschinoff als α-Thymolsulfosäure beschriebene Säure vorliegt, nach der Darstellungsweise ist sie jedenfalls in überwiegender Menge vorhanden. Die krystallisirte Säure wurde in der 6- bis 8fachen Menge kochenden Wassers gelöst, und zur Abscheidung der sehr geringen Spuren unveränderten Thymols durch ein genässtes Filter filtrirt. Die wasserklare Säurelösung wurde dann mit noch 40 Grm. concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit überschüssigem Braunstein der Destillation unterworfen. Sehr bald beginnen mit den Wasserdämpfen hellgelbe Oeltröpfchen überzugehen, welche schon im Kühler zu einer festen Krystallmasse erstarren, die überdestillirte wässerige Flüssigkeit ist hellgelb gefärbt.

Die schön gelbe Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aetheralkohol, oder besser durch Destillation für sich, wobei die ersten Fractionen ganz unzersetzt übergehen, gerei-

nigt. Ich habe gefunden, dass beim Umkrystallisiren der Verbindung aus heissem Alkohol leicht Braunfärbung der Krystalle eintritt, wie denn überhaupt die Substanz in feuchtem Zustand sich leicht zu verändern scheint. Getrocknet ist der Körper dagegen in hohem Grade beständig und habe ich weder im zerstreuten Lichte noch im directen Sonnenlichte, selbst nach Wochen langem Stehen je eine Veränderung wahrnehmen können. Die bei der Darstellung überdestillirte wässerige Flüssigkeit reagirte in den meisten Fällen schwach aber deutlich sauer und enthielt dann wirklich, wie Lallemand angiebt, Ameisensäure. Zum Nachweise derselben wurde das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, reducirte Quecksilberchloridlösung und gab, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und vorsichtig verdampft, die charakteristischen Formen des ameisensauren Bleies. Die Menge der gebildeten Ameisensäure war stets sehr gering, einmal habe ich sogar bei der Darstellung des sogenannten Thymoïl ein völlig neutrales Destillat erhalten, in welchem auf keine Weise Ameisensäure nachzuweisen war. In keinem Falle nimmt also Ameisensäure an der Bildung des sogenannten Thymoïl aus Thymol activen Antheil, sie rührt vielmehr offenbar von einer sehr kleinen Menge Thymol her, welches tiefergehend zersetzt wurde. Als Rückstand von der Darstellung des chinonartigen Körpers aus Thymol bleibt in der Retorte eine ziemlich starke Schicht einer dunkel gelbbraunen, zähflüssigen Materie, welche auf der schwefelsauren Manganlösung schwimmt; in reinem Wasser ist dieselbe für sich ziemlich leicht löslich und aus der braunen Lösung setzen sich nach einiger Zeit goldgelbe Krystallflitter ab, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Die Ausbeute an sogenanntem Thymoïl betrug bisher nie mehr als 35 Proc.

Das Lallemand'sche Thymoïl krystallisirt in schön gelben prismatischen Tafeln von ausgesprochenem Glasglanz, es riecht durchdringend und ganz eigenthümlich aromatisch; eine Aehnlichkeit des Geruchs mit dem von Jod, welche Lallemand auffiel, habe ich nicht finden können, es schmilzt bei 45,5° (Lallemand 48°), stösst bei weiterem Erhitzen bald gelbe Dämpfe aus und siedet endlich gegen 200° unzersetzt, nur die letzten Tropfen im Destillationsgefäss scheinen sich wohl in Folge der höher erhitzten Glaswandung zu zersetzen. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol und Aether aber, selbst in kaltem, leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, wie auch Lallemand angiebt, in der Kälte unverändert, durch Wasser wird es aus dieser Lösung gefällt.

Ebenso verhält sich concentrirte und selbst rauchende Salpetersäure, bei der Abscheidung aus letzterer durch Wasser erhält man es in besonders schönen Krystallen. (Ich bemerke hier, dass ich auch nach dem Bolley'schen Verfahren, durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salpetersäure, bis jetzt kein Nitroproduct erhalten habe.) Das Verhalten gegen kaustische Alkalien und Ammoniak habe ich Lallemand's Angaben ganz entsprechend gefunden. Die Analysen der reinen trockenen Substanz gab folgende Zahlen:

1) 0,2655 Grm. Substanz gaben 0,7118 CO_2 und 0,184 H_2O, oder 0,1941 C und 0,0204 H, entsprechend 73,1 Proc. C und 7,7 Proc. H.

2) 0,2320 Grm. Substanz gaben 0,6165 CO_2 und 0,1558 H_2O, oder 0,1681 C und 0,0173 H, entsprechend 72,5 Proc. C und 7,5 Proc. H.

3) 0,4510 Grm. Substanz gaben 1,210 CO_2 und 0,3042 H_2O, oder 0,330 C und 0,0338 H, entsprechend 73,2 Proc. C und 7,5 Proc. H.

Die Formel $C_{10}H_{12}O_2$ verlangt 73,160 Proc. C und 7,316 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	73,2	73,1	72,5	73,2
H_{12}	12	7,3	7,7	7,5	7,5
O_2	32	19,5			
	164	100,0			

Die Verbindung ist also offenbar das von dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ abstammende Chinon, ich nenne dieselbe „Thymochinon", da Lallemand den Namen Thymoïl einer angeblich kohlenstoffreicheren Verbindung gegeben hatte, und der letztere auch die Analogie des Körpers mit dem Chinon aus Benzol nicht erkennen lässt. Die Lallemand'sche Formel $C_{12}H_{16}O_2$ verlangt 75,0 Proc. C; da aber die Analysen, auf welche sich jene Formel stützt, nirgends angeführt sind, so ist leider nicht zu ersehen, wodurch Lallemand zu der unrichtigen Formel des Thymochinon, welche sich in dessen Derivaten wiederholt, gelangt ist.

Wird zu in Wasser suspendirtem Thymochinon ein Strom von Schwefligsäureanhydrid bis zur vollständigen Sättigung geleitet, so färbt sich die gelbe Verbindung glänzend schwarz, und zeigt sich nach 3- bis 4tägigem Stehen in ein schmutzig weisses Krystallpulver verwandelt, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in kochendem dagegen ziemlich leicht löslich, aus letzterem umkrystallisirt wird es vollkommen rein erhalten. Man setzt zweckmässig dem Wasser etwas schweflige Säure zu und erhält dann die neue Verbindung in wasserhellen.

prachtvoll glasglänzenden schweren Krystallen, Combinationen eines vierseitigen Prismas mit zwei Pyramiden. Der Körper ist Hydrothymochinon (das Lallemand'sche Thymoïlol), er schmilzt bei 139,5° (Lallemand 145°) und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,2491 Grm. Substanz gaben 0,6565 CO_2 und 0,1952 H_2O, oder 0,1789 C und 0,0217 H, entsprechend 71,8 Proc. C und 8,7 Proc. H.

2) 0,305 Grm. Substanz gaben 0,807 CO_2 und 0,233 H_2O, oder 0,2201 C und 0,0258 H, entsprechend 72,2 Proc. C und 8,5 Proc. H.

Die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ oder $C_{10}H_{12}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ verlangt 72,3 Proc. C und 8,4 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_{10}	120	72,3	71,8	72,2
H_{14}	14	8,4	8,7	8,5
O_2	32	19,3		
	166	100,0		

Die von Lallemand für das Thymoïlol aufgestellte Formel $C_{12}H_{18}O_2$ würde erfordern: 74,2 Proc. C und 9,3 Proc. H.

Durch Eisenchlorid, Salpetersäure etc. geht das Hydrothymochinon mit Leichtigkeit in Thymochinon über. Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Thymochinon anfangs ein schwarzer glänzender Körper, welcher dem Chinhydron der Benzolreihe entspricht (das Lallemand'sche Thymeïd). Man erhält denselben am besten, wie auch Lallemand angiebt, durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Thymochinon und Hydrothymochinon. Da der Körper in Alkohol ungemein leicht löslich ist, so habe ich eine directe Krystallausscheidung beim Vermischen solcher Lösungen niemals erhalten können, beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich jedoch prachtvoll glänzende Krystallnadeln von rein schwarzer Farbe aus. Nur äusserst feine Splitter lassen das Licht mit violettschwarzer Farbe durch. Der Körper erhält den Namen: „Thymochinhydron", da er in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Chinhydron aus Chinon und Hydrochinon vollständig entspricht.

Einwirkung von Brom auf Thymochinon.

Wird Thymochinon unter Wasser mit 2 Molekülen Brom im Wasserbade erhitzt, bis kein Geruch nach Brom mehr wahrzunehmen ist, so hat sich ein klares, dunkelrothes Oel gebildet, welches

nach mehrfachem Abwaschen mit kaltem Wasser, bald zu einer harten, gelbrothen Krystallmasse erstarrt. Die Masse ist ein Gemenge von einfach- und zweifach-gebromtem Thymochinon, von denen das letztere, welches in kaltem Alkohol schwer löslich ist, sich leicht vollkommen rein darstellen lässt.

Dibromthymochinon: $C_{10}H_{10}Br_2(\overset{''}{O_2})$. — Die durch Einwirkung von Brom auf Thymochinon entstandene Krystallmasse löst sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht, und aus dem Filtrat scheiden sich während der Abkühlung so massenhaft schön glänzende, hellgelbe Blättchen ab, dass die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die abfiltrirten und einige Male mit kaltem Alkohol gewaschenen Krystalle sind vollkommen rein. Das Dibromthymochinon stellt in trockenem Zustand äusserst leichte glänzende hellgelbe Blättchen dar, täuschend ähnlich dem Chloranil, es schmilzt bei 73,5° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Dem directen Lichte ausgesetzt färbt sich die Substanz allmählich röthlich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,1996 Grm. Substanz gaben 0,2693 CO_2 und 0,0641 H_2O, oder 0,07345 C und 0,00712 H, entsprechend 36,8 Proc. C und 3,6 Proc. H.

2) 0,6014 Grm. Substanz gaben 0,7123 AgBr, oder 0,3031 Br, entsprechend 50,0 Proc. Br.

3) 0,320 Grm. Substanz gaben 0,373 AgBr, oder 0,158 Br, entsprechend 49,4 Proc. Br.

Die Formel $C_{10}H_{10}Br_2(\overset{''}{O_2})$ verlangt 37,3 Proc. C, 3,1 Proc. H und 49,7 Proc. Br.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	37,3	36,8		
H_{10}	10	3,1	3,6		
Br_2	160	49,7		50,0	49,4
O_2	32	9,9			
	322	100,0			

Das Dibromthymochinon zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, durch wässerige schwefelige Säure gelang es nicht, dasselbe in die entsprechende Hydrochinonverbindung überzuführen, durch Zinn und Salzsäure wird allerdings die $(\overset{''}{O_2})$ Gruppe in (OH_2) übergeführt, gleichzeitig aber auch das Brom eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt, so dass man normales Hydrothymochinon erhält. Saures schwefligsaures Natrium wirkt ebenfalls nur äusserst schwer auf Dibromthymochinon ein, beim Erhitzen auf 130° in zugeschmol-

zenen Glasröhren scheiden sich gelblichweisse nadelförmige Krystalle einer Thymochinonsulfosäure ab, welche ich noch nicht weiter untersucht habe. Erwärmte Kalilauge löst das Dibromthymochinon zu einer dunkel rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher Säuren einen gelben flockigen Niederschlag abscheiden. Die neue Substanz ist in Alkohol leicht löslich, aber schwer krystallisirt zu erhalten, sie ist bromfrei und wahrscheinlich Dioxythymochinon. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Dibromthymochinon mit einer alkoholischen Lösung von Anilin, so scheiden sich nach einiger Zeit unter dem Eindampfen braun gefärbte Krystalle aus, welche abgepresst und in heissem Alkohol gelöst, eine prachtvoll purpurviolett gefärbte Flüssigkeit geben, die sich unter der Abkühlung mit sehr lebhaft glänzenden Krystallblättchen von derselben Farbe füllt. Die Verbindung, wahrscheinlich Dianilidothymochinon

$$C_{10}H_{10}(C_6H_5NH_2)_2(\overset{\prime\prime}{O_2})$$

(eine Analyse habe ich wegen Mangels an Material noch nicht ausgeführt) bildet ausserordentlich dünne, glänzend violette Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind.

Monobromthymochinon: $C_{10}H_{11}Br(\overset{\prime\prime}{O_2})$. — Die Mutterlaugen von der Darstellung des Dibromthymochinon enthalten ein weit leichter als letzteres lösliches Substitutionsproduct, welches beim freiwilligen Verdunsten in gut ausgebildeten langen gelben Nadeln krystallisirt. Leider ist es mir nicht gelungen, dasselbe völlig frei von Dibromthymochinon zu erhalten. Unter dem Mikroskop erkennt man neben den langen Nadeln stets mehr oder weniger die glänzenden gelben Blättchen, welche diese Substanz charakterisiren, und mehrere Brombestimmungen gaben zu hohe Resultate. Gefunden wurde 35,3 und 36,1 Proc. Brom, während die Formel $C_{10}H_{11}BrO_2$ verlangt: 32,9 Proc. Br. Die unreine Verbindung löst sich mit dunkelbraunrother Farbe in erwärmter wässeriger Kalilauge auf, durch verdünnte Säuren wird ein gelbes flockiges Pulver aus der Lösung gefällt, welches nach dem Trocknen in prachtvoll scharlachrothen Krystallen sublimirt erhalten werden kann. Dieser sehr wohl charakterisirte Körper ist das gleich zu beschreibende Oxythymochinon $C_{20}H_{11}(HO)(\overset{\prime\prime}{O_2})$ und seine Bildung beweist ebenfalls die Existenz des Monobromthymochinons.

Oxythymochinon: $C_{10}H_{11}(HO)(\overset{\prime\prime}{O_2})$. — Ausser auf die eben erwähnte Weise aus unreinem Monobromthymochinon habe ich diesen prachtvollen Körper auf eine völlig davon verschiedene Art in grösserer Menge erhalten können, ich hatte ihn sogar schon in Händen, bevor ich die Untersuchung über die Chinonreihe des Thy-

mol begann, und war anfangs nicht wenig überrascht, den früher untersuchten Körper mit dem Derivate des Thymochinon selbst identisch, und nicht bloss isomer zu finden, eine Identität, welche allerdings a priori keineswegs zu erwarten stand, welche aber in den späteren Bemerkungen über die Constitution des Thymol seine genügende Erklärung findet.

Wie bereits im Eingange angedeutet, entsteht nämlich das Oxythymochinon mit grosser Leichtigkeit aus dem salzsauren Diamidothymol $C_{10}H_{11}(HO)\begin{matrix}NH_2 . HCl\\ NH_2 . HCl\end{matrix}$.

Als ich das Platindoppelsalz jener Verbindung darstellen wollte, und zu diesem Zwecke eine Lösung des Salzes mit Platinchlorid im Wasserbade verdampfte, bemerkte ich, dass aus der Lösung mit den Wasserdämpfen schön orange- bis scharlachrothe Krystalle sublimirten, welche chlor- und stickstofffrei waren, während sich ein Platinsalz abschied, welches keine organische Substanz enthielt, regulär krystallisirte und 44 Proc. Pt gab, also Platinsalmiak war. Ich destillirte nun eine grössere Menge von salzsaurem Diamidothymol mit Eisenchlorid in einem Strome von Wasserdampf, und fand, dass die Umsetzung eine fast quantitative ist. Offenbar liegt hier dieselbe Art der Reaction vor, welche Gräbe und Ludwig [1]) beim Diamidonaphtol beobachteten. Bekanntlich fanden diese Chemiker, dass das Diamidonaphtol durch eine Reihe von Zwischenstufen hindurch schliesslich zu Oxynaphtochinon oxydirt werde. $C_{10}H_5(HO)\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}$ bildet zunächst $C_{10}H_5(HO)\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}$, dann $C_{10}H_5(HO)\begin{matrix}NH\\ O\end{matrix}\!\!>$ und endlich $C_{10}H_5(HO)\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\!\!>$. Beim Diamidothymol habe ich bis jetzt solche Zwischenstufen nicht auffinden können, das Product der Oxydation ist vielmehr stets völlig stickstofffrei. In dem Oxythymochinon aus Diamidothymol nehmen die beiden Chinonsauerstoffe offenbar die Stelle der beiden Amidogruppen ein, während die Hydroxylgruppe noch an derselben Stelle steht, welche sie in dem ursprünglichen Thymol einnahm, in dem Oxythymochinon aus Monobromthymochinon ist die ursprüngliche Thymolhydroxylgruppe ausgetreten, und durch einen der Chinonsauerstoffe ersetzt, das neu eintretende Hydroxyl aber in eine andere Stelle eingetreten. Beide Körper sind nichts desto weniger völlig identisch und zeigen die nachstehenden höchst charakteristischen Eigenschaften. Von den unten folgenden Analysen sind III und V mit Oxythymochinon aus Monobromthymochinon angestellt.

[1]) Ann. Chem. Pharm., 154, 303.

Aus heissem Alkohol, worin das Oxythymochinon leicht löslich ist, krystallisirt dasselbe in ganz regelmässigen rhombischen Tafeln, deren Winkel sich denen der Würfelfläche sehr nähern; aus Aether, worin die Substanz sehr leicht löslich ist, erhält man nach einer Richtung in die Länge gezogene Krystalle, welche durch Krümmung der Kanten schiffchenförmig erscheinen, statt beobachtet man also Formen wie und . Vom Boden eines grossen Porcellantiegels aus sublimirt, was ganz ohne Zersetzung geschehen kann, erhält man den Körper in prachtvoll scharlachrothen diamantglänzenden Krystallen, welche durch Aneinanderreihung der verzerrten rhombischen Tafeln bald lange, den ganzen Tiegel durchsetzende Spiesse, bald breite Tafeln bilden. Die Substanz schmilzt im Capillarröhrchen bei 187° (uncorr.). In kaustischen Alkalien und in wässerigem Ammoniak löst sich das Oxythymochinon mit satt purpurrother Farbe, die entstehenden Verbindungen sind ungemein löslich in Wasser, und schwer rein zu erhalten. Essigsaures Blei und salpetersaures Silber bilden braunrothe unlösliche Niederschläge.

Wie bei der grossen Anhäufung elektronegativer Gruppen zu erwarten stand, lässt sich der Hydroxylwasserstoff nicht durch Acetyl ersetzen, in der That bleibt Chloracetyl ohne Einwirkung auf die Substanz. Mit Leichtigkeit gelingt dagegen die Vertretung dieses Wasserstoffs durch basische Complexe, schon bei 100° wird Oxythymochinon durch Jodäthyl in Aethoxythymochinon $(C_{10}H_{11}C_2H_5\dot{.}O)$ $(\overset{''}{O}_2)$ verwandelt, eine wohlcharakterisirte Substanz, welche vollständig in goldgelben Blättchen sublimirt. Eine alkoholische Anilinlösung wirkt ebenfalls sofort auf eine Lösung von Oxythymochinon ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkel purpurbraun, und nach dem Abdampfen erhält man durch Sublimation prachtvoll blauviolette Nadeln von lebhaftem Metallglanz, welche über 200° zu einer purpurrothen Flüssigkeit schmelzen und in Alkohol ungemein löslich sind. Das Oxythymochinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf, auf Zusatz von Wasser wird ein gelbes, flockiges Pulver ausgeschieden, wie es scheint, unveränderte Substanz; hatte man längere Zeit mit Schwefelsäure erwärmt, so scheidet Wasser einen grünlich braunen flockigen Körper ab, welcher nicht mehr die charakteristischen Reactionen des Oxythymochinon zeigt. Erwärmte Salpetersäure wirkt auf das Oxythymochi-

non heftig ein, unter starker Gasentwickelung bildet sich eine blassgelbe Lösung, welche in Wasser gegossen nichts Unlösliches abscheidet. Die wässerige Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Kalkwasser geprüft liess keine Oxalsäure erkennen. Aus den purpurrothen Auflösungen der Substanz in Alkalien oder Ammoniak scheiden verdünnte Säuren unverändertes Oxythymochinon ab. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,3555 Grm. Substanz gaben 0,8645 CO_2 und 0,2365 H_2O, oder 0,2358 C und 0,0262 H, entsprechend 66,3 Proc. C und 7,4 Proc. H.
2) 0,2189 Grm. Substanz gaben 0,5353 CO_2 und 0,1377 H_2O, oder 0,1459 C und 0,6253 H, entsprechend 66,7 Proc. C und 7,0 Proc. H.
3) 0,274 Grm. Substanz gaben 0,668 CO_2 und 0,1728 H_2O, oder 0,182 C und 0,0192 H, entsprechend 66,1 Proc. C und 7,0 Proc. H.
4) 0,1723 Grm. Substanz gaben 0,4218 CO_2 (Wasserbestimmung verunglückt), oder 0,115 C, entsprechend 66,7 Proc. C.
5) 0,307 Grm. Substanz gaben 0,7474 CO_2 und 0,1851 H_2O, oder 0,2038 C und 0,02056 H, entsprechend 66,1 Proc. C und 6,7 Proc. H.

Die Formel $C_{10}H_{11}(HO)(\overset{\prime\prime}{O_2})$ verlangt 66,7 Proc. C und 6,7 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.
C_{10}	120	66,6	66,3	66,7	66,4	66,7	66,1
H_{12}	12	6,7	7,4	7,0	7,0	—	6,7
O_3	48	26,7					
	180	100,0					

Durch schweflige Säure ist es mir nicht gelungen, die $(\overset{\prime\prime}{O_2})$ Gruppe des Oxythymochinon zu $(OH)_2$ zu reduciren, wohl aber durch stärkere Reductionsmittel. Zinn und concentrirte Salzsäure wirken beim Erwärmen auf das Oxythymochinon ein, und lösen es zu einer farblosen Flüssigkeit. Nach Entfernung des Zinn durch Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung, welche sich an der Luft augenblicklich gelb färbt, und nach einiger Zeit rothe Krystalle von Oxythymochinon absetzt. Im Kohlensäurestrom lässt sich die Flüssigkeit unverändert im Wasserbade zur Trockne verdampfen, und bildet dann eine weisse, schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, an der Luft aber augenblicklich gelb wird und Oxythymochinon absetzt. Die Substanz ist offenbar Oxythymohydrochinon $C_{10}H_{11}(HO)_3$, sie entspricht dem von Gräbe und Ludwig[1]) dargestellten Reductionsproduct von Oxynaphtochinon, welches nach den Angaben dieser Chemiker ebenfalls äusserst leicht

[1]) Ann. Chem. Pharm., **154**, 303.

oxydirbar ist. Die Thatsache, dass hier ein trihydroxylirtes Derivat eines substituirten Benzols, nämlich $C_6H(CH_3)(C_3H_7)(HO)_3$ vorliegt, fordert ferner zur Vergleichung mit der Pyrogallussäure auf, mit welcher unser Körper gleichfalls die grosse Verwandtschaft für den Sauerstoff theilt. Berücksichtigen wir aber den Umstand, dass aus der neuen Verbindung mit der grössten Leichtigkeit das wohlcharakterisirte Oxythymochinon entsteht, und bedenken wir, dass die Eigenschaft, zu einem Oxychinon zurückoxydirt zu werden, wahrscheinlich der analogen Verbindung in der Benzolreihe ebenfalls zukommen wird, so erscheint es nicht gerade wahrscheinlich, dass die Pyrogallussäure unserm neuen Körper ganz analog constituirt ist. Für die erstere wird vielmehr, nach Kekulé's Hypothese, die symmetrische Stellung der Hydroxyle 1:3:5 wahrscheinlich gemacht, jede andere Stellung würde wenigstens die Umwandlung der Pyrogallussäure in ein Oxychinon ermöglichen, welche thatsächlich nicht stattzufinden scheint. Ich werde versuchen zu constatiren, ob vielleicht das Malin'sche Oxychinon aus Rufigallussäure bei der Reduction das wahre Oxyhydrochinon der Benzolreihe liefert.

Ich muss noch bemerken, dass der Körper, welchen Lallemand durch Einwirkung directen Sonnenlichtes auf Thymochinon erhalten haben will, und welchen er Oxythymoïl nennt, mit meinem Oxythymochinon nicht identisch sein kann. Wenn auch der Schmelzpunkt (L. 190°. C. 187°) ziemlich übereinstimmt, so sind doch die sonstigen Eigenschaften so durchaus verschieden, dass eine Verwechselung nicht möglich scheint. Lallemand's Oxythymoïl wird durch Alkalien nicht verändert, während Oxythymochinon durch die prächtig purpurrothe Färbung mit Alkalien leicht erkannt werden kann, der Kalkgehalt des Brunnenwassers reicht schon hin, demselben beim Kochen mit Oxythymochinon eine rothe Farbe zu ertheilen.

Dioxythymochinon: $C_{10}H_{10}(HO)_2(\overset{''}{O_2})$. — Die Verbindung entsteht, wenn mit Alkohol befeuchtetes Dibromthymochinon in erwärmter Kalilauge aufgelöst und die dunkel braunrothe Lösung durch verdünnte Säuren zersetzt wird. Es scheiden sich braungelbe Flocken ab, welche mit heissem Wasser ausgewaschen werden. In warmem Alkohol ist die Substanz mit braungelber Farbe ziemlich leicht löslich, beim Verdampfen scheiden sich Krystalle ab, welchen aber immer noch eine gewisse Menge einer braunen harzartigen Substanz anhängt, von welcher sie schwer getrennt werden können. Durch Sublimation, welche beim Oxythymochinon so treffliche Resultate giebt, ist der Körper leider nicht zu reinigen, da er fast vollständig verkohlt und nur Spuren eines in feinen Nadeln krystal-

lisirenden Sublimats erhalten werden. In Alkalien löst sich die Verbindung mit blaurother Farbe, verdünnte Säuren scheiden eine orangegelbe flockige Masse ab. Ich habe bis jetzt noch keine zur Analyse hinreichende Menge reiner Substanz erhalten können, hoffe aber in Kurzem analytische Belege zu liefern. Wird das unreine Dioxythymochinon mit Eisenchloridlösung erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten aus der Lösung hellgelbe glitzernde Krystallflitter ab, welche ich für ein Thymodichinon $C_{10}H_{10}(\overset{''}{O_2})(\overset{''}{O_2})$ zu halten berechtigt bin.

Constitution des Thymol und seiner chinonartigen Abkömmlinge.

Die Frage nach der Constitution des Thymol hat in der letzten Zeit eine ganz bestimmte Gestalt angenommen. Die Art der alkoholischen Seitenketten war durch die Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff wenigstens in soweit aufgeklärt, dass wir mit Bestimmtheit das Thymol als ein Methylpropylphenol bezeichnen durften. Die von diesen Chemikern beobachtete Spaltung des Thymol durch Phosphorsäureanhydrid in γ-Cressol und Propylen beweist dies hinlänglich. Ob Propyl oder Isopropyl die längere Seitenkette bilden, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Andererseits war es weder Pott [1]) noch Müller [2]) gelungen, durch Synthese aus einem der bekannten Methylpropylbenzole Thymol zu erhalten, die Frage nach der relativen Stellung der alkoholischen Seitenketten, eine Frage, welche bei den isomeren Cymolen leicht zu lösen ist, blieb unentschieden. Eben die Leichtigkeit nun, mit welcher die Stellung der alkoholischen Seitenketten bei sauerstofffreien Benzolderivaten zu ermitteln ist, veranlasste mich zunächst, den Kohlenwasserstoff aufzusuchen, dessen Hydroxylderivat das Thymol ist. Bei der Destillation von Thymol über erhitzten Zinkstaub und ebenso beim Versuch, Thymol durch concentrirte Jodwasserstoffsäure zu reduciren, wurden ungenügende Resultate erhalten, durch einen Umweg ist es mir indessen gelungen, zu dem Stammkohlenwasserstoff des Thymol zu gelangen. Thymol wurde unter Zusatz von Phosphoroxychlorid mit der äquivalenten Menge PCl_5 versetzt. Beim Erwärmen entweichen Ströme von Salzsäure und es resultirt nach dem Abdestilliren des PCl_3O ein gelbliches Oel, welches in Wasser gegossen, dann in Aether gelöst und nach

[1]) Zeitschr. Chem., 1869, 200.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 130.

Entwässerung der ätherischen Lösung mittelst Chlorcalcium, durch Abdestilliren des Aethers anscheinend rein erhalten wurde. Eine Chlorbestimmung führte jedoch nicht zur Formel $C_{10}H_{13}Cl$; statt 21 Proc. Cl wurden nur 12 Proc. erhalten, es liessen sich vielmehr in der Substanz bedeutende Mengen Phosphorsäure nachweisen. Durch Destillation war das Product auch nicht zu reinigen, da schon etwas über 120⁰ lebhafte Salzsäurebildung unter Schwärzung der Substanz eintrat. Auch im Vacuum unter nur 7 Mm. Druck erfolgte Zersetzung beim Erwärmen. Nichts desto weniger wurde das unreine Chlorid anhaltend in schwach sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam behandelt, da ein etwa resultirender Kohlenwasserstoff bessere Aussichten auf Reindarstellung gab. Dies Verfahren führte denn auch zum Ziel, es wurden allmählich etwas erheblichere Mengen eines zunächst noch dunkelbraun gefärbten, leicht beweglichen Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher endlich nach mehrfachem Rectificiren über blankes, metallisches Natrium wasserhell wurde, und alle Kriterien der Reinheit besass.

Der Kohlenwasserstoff, das Thymocymol, besitzt einen sehr angenehmen, thymianähnlichen Geruch, war in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen, und siedete, soweit dies bei der kleinen Menge zu bestimmen war, bei 173⁰. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,201 Grm. Substanz gaben 0,657 CO_2, oder 0,179 C, entsprechend 89,05 Proc. C und 0,192 H_2O, oder 0,02133 H, entsprechend 10,61 Proc. H.

Die Formel $C_{10}H_{14}$ verlangt 89,55 Proc. C und 10,45 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	89,5	89,1
H_{14}	14	10,5	10,6
	134	100,0	99,7

Ein Oxydationsversuch musste über Stellung und Zahl der alkoholischen Seitenketten Aufschluss geben. Es wurden daher ungefähr 5 Grm. des vollkommen farblosen Kohlenwasserstoffs am aufrechten Kühler mit einem Oxydationsgemisch von 1 Thl. saurem chromsauren Kalium und 3 Thln. verdünnter Schwefelsäure im Sieden erhalten. Der Kohlenwasserstoff wurde nach und nach vollständig oxydirt und in eine weisse pulverige, anscheinend amorphe Säure verwandelt, welche abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt wurde. Die Säure ist rein weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie ist nicht schmelzbar und gab bei der Analyse die Zahlen der Benzol-

dicarbonsäure. Die angegebenen Eigenschaften charakterisiren dieselbe unzweifelhaft als **Terephtalsäure.**

0,357 Grm. Substanz gaben 0,751 CO_2 und 0,122 H_2O, entsprechend 0,205 C und 0,0135 H, oder 57,4 Proc. C und 3,8 Proc. H.

Die Formel $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ verlangt 57,83 Proc. C und 3,62 Proc. H

	Berechnet		Gefunden
C_6	96	57,8	57,4
H_6	6	3,6	3,8
O_4	64	38,6	
	166	100,0	

Von den Benzoldicarbonsäuren kommt nun der Phtalsäure die Stellung der Seitenketten 1 : 2 (Ortho), der Isophtalsäure die Stellung 1 : 3 (Meta) und der Terephtalsäure die Stellung 1 : 4 (Para) zu, es muss also im Thymol die relative Stellung der alkoholischen Seitenketten Methyl und Propyl (oder Isopropyl) ebenfalls 1 : 4 sein. Nach der Kekulé'schen Benzolhypothese würden wir demnach für das Thymol das nebenstehende graphische Zeichen erhalten, wobei zunächst das Hydroxyl willkürlich an die Stelle 2 gesetzt ist; identisch mit 2 ist offenbar 6, ebenso würden die Stellungen 3 und 5 unter einander keine Isomerie bedingen können. Es ergiebt sich hieraus, dass ein Terephtalsäure lieferndes Cymol nur zwei isomere Phenole liefern kann, wenn seine alkoholischen Seitenketten Methyl und Propyl sind; für Methyl und Isopropyl sind ebenfalls zwei Isomere möglich, im Ganzen sind also 4 isomere Phenole eines Kohlenwasserstoffs $C_6H_4 . CH_3 . C_3H_7$, welcher bei der Oxydation Terephtalsäure liefert, denkbar, und eines derselben muss das Thymol sein. Es versteht sich, dass auch ein Diäthylbenzol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ existiren kann, welches bei der Oxydation Terephtalsäure giebt. R. Pott[1]) hat nun aus Camphercymol und Hugo Müller[2]) aus dem Cymol ätherischer Oele ein Phenol dargestellt. Beide sind von einander und von Thymol verschieden. Die Verschiedenheit des von Pott und des von Müller angewendeten Cymols lässt sich nun ungezwungen dadurch erklären, dass eines derselben Propyl,

```
        CH3
        |
        C
        1
       / \\
H — C6/    \2C — HO
H — C5\\    /3C — H
       \ //
        4
        C
        |
       C3H7
```

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, 201.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 130.

das andere Isopropyl enthält, das von mir durch Reduction des Thymols dargestellte Cymol muss aber nothwendig mit einem derselben identisch sein, da alle drei bei der Oxydation Terephtalsäure geben, auch die Möglichkeit, dass eines der Cymole Diäthylbenzol sei, ausgeschlossen ist. Nun hat der von mir dargestellte und Thymocymol genannte Kohlenwasserstoff offenbar die grösste Aehnlichkeit mit dem Cymol aus ätherischen Oelen, namentlich theilt er mit diesem den angenehmen charakteristischen Geruch, andererseits ist er sicher das Cymol, von welchem sich das Thymol ableitet. Die Identität des Müller'schen Cymols mit dem meinigen vorausgesetzt, hätten wir in dem ersteren, leicht zu beschaffenden Körper also wirklich das Material, von welchem bei einer Synthese des Thymols ausgegangen werden müsste. Es kann nicht befremden, dass Müller trotzdem beim Schmelzen seiner Cymolsulfosäure mit KHO kein Thymol, sondern nur ein diesem isomeres Phenol erhielt, da der Unterschied der Stellungen für das Hydroxylatom 2 oder 6 einerseits und 3 oder 5 andererseits (siehe die Figur) eine solche Isomerie ausreichend erklären. Wenn es gelänge, eine mit der von Müller verschmolzenen Cymolsulfosäure nicht identische, sondern nur isomere Sulfosäure aus demselben Cymol zu erhalten, so würde diese letztere beim Schmelzen mit KHO höchst wahrscheinlich Thymol geben.

Für die chinonartigen Abkömmlinge des Thymols ergeben sich aus der Stellung seiner alkoholischen Seitenketten einige nicht uninteressante Betrachtungen.

Wie man sieht, resultiren durch den Eintritt der Methyl- und Propylgruppe an den Stellen 1 und 4 noch vier Kohlenstoffatome des Benzolringes, an welchen der Wasserstoff durch Atomcomplexe ersetzt werden kann, je zwei und zwei dieser Kohlenstoffatome (2 und 3) und (5 und 6) befinden sich unter einander in der Orthostellung, d. h. sie sind benachbart. An beiden Gruppen können also theoretisch zwei mit einander in chinonartiger Bindung stehende Sauerstoffatome die beiden Wasserstoffatome ersetzen, und die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass dem in der That so ist, ja dass sogar wahrscheinlich gleichzeitig an beiden Gruppen Chinonbildung eintreten und so zur Bildung eines Bichinons Veranlassung geben kann.

Beim Thymochinon (Lallemand's Thymoïl) stehen die Chinonsauerstoffe ohne Zweifel an den Stellen 2 und 3, der schon vorhandene Hydroxylsauerstoff hat an der Chinonbildung Antheil genommen; im Monobromthymochinon ersetzt das Brom einen der Wasserstoffe an Stelle 5 oder 6, offenbar aber den der ursprünglichen Hydroxylgruppe im Thymol symmetrisch gelegenen Wasser-

stoff auf der linken Seite des Bildes, da das aus dem Monobromthymochinon entstehende Oxythymochinon identisch mit dem auf andere Weise erhaltenen ist, in unserer Figur also den Wasserstoff an Stelle 6.

Beim Diamidothymol, respective dem Dinitrothymol, aus welchem es entsteht, haben die Stickstoffgruppen die Stellen 5 und 6 eingenommen, da ja das Verhalten der Substanz zeigt, dass sie an benachbarten Kohlenstoffatomen angenommen werden müssen; das aus dieser Verbindung entstehende Oxythymochinon ist, wie die Erfahrung gezeigt hat, völlig identisch mit dem Oxythymochinon aus Monobromthymochinon, eine Identität, welche in den nebenstehenden natürlich nur symmetrischen Bildern hübschen Ausdruck findet.

CH_3
|
C
1
OH—C 6 ⟨⟩ 2 C — O
H—C 5 ⟨⟩ 3 C — O
4
C
|
C_3H_7

Oxythymochinon
aus
Monobromthymochinon

CH_3
|
C
1
O—C 6 ⟨⟩ 2 C — OH
O—C 5 ⟨⟩ 3 C — H
4
C
|
C_3H_7

Oxythymochinon
aus
Diamidothymol

Während hier für das Oxythymochinon eventuell noch ein Isomeres gedacht werden könnte, welches die Hydroxylgruppe an den Stellen 3 oder 5 statt 2 oder 6 enthielte, kann aus Thymol natürlich stets nur ein Thymobichinon erhalten werden, ein Körper von der Constitution:

CH_3
|
C
O — C ⟨⟩ C — O
O — C ⟨⟩ C — O
C
|
CH_3

welchen ich angedeutet habe und baldigst näher zu charakterisiren denke.

LXVI.

Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 3, S. 127, 1871.)

Am Schluss seiner Abhandlung über die chemische Constitution der Diglycolsäure und der Glycolamidsäure hat Claus[1]) die Meinung ausgesprochen, dass meine Vorstellungen über die Constitution der chemischen Verbindungen nicht wesentlich verschieden seien von den Ansichten derjenigen Chemiker, welche auf die Atomigkeitslehre basirend Structurformeln entwickeln, die bis auf die Bindung der einzelnen Atome eingehen.

Ich bin entgegengesetzter Meinung, und habe zunächst berichtigend zu bemerken, dass auch ich auf der Atomigkeitslehre fusse, ich glaube sogar behaupten zu dürfen, dass nächst Frankland, dem wir eigentlich die Atomigkeitslehre verdanken, wenn er auch nicht gerade diesen Ausdruck gebraucht hat, ich es gewesen bin, der auf dieser Grundlage, aus der früheren Hypothese der gepaarten Radicale heraus, zuerst die Ideen über die chemische Constitution der fetten Säuren, Alkohole, Aldehyde etc. entwickelt habe, welche später von den Chemikern stillschweigend adoptirt, und weiterhin durch die Structurformeln resp. die denselben zu Grunde liegenden Vorstellungen, meiner Ansicht nach — es möge mir das Wort nicht übel genommen werden — corrumpirt sind.

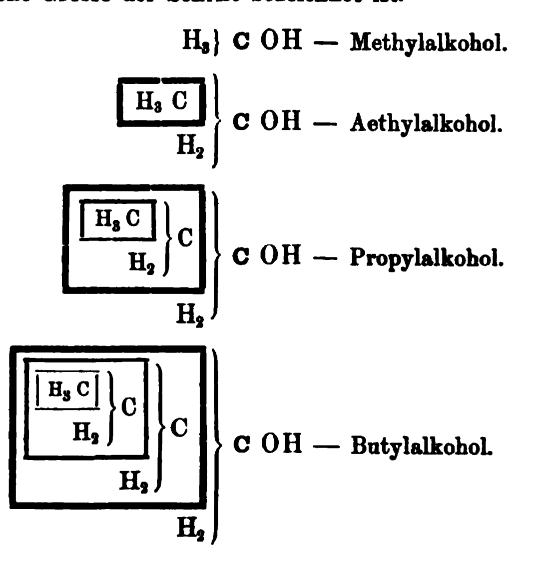
Nach meiner Auffassung gleicht die Constitution einer chemischen Verbindung derjenigen eines gut organisirten constitutionellen Staates mit einem Oberhaupte und mehreren ihm näher oder entfernter stehenden untergeordneten Gliedern, welche so organisirt sind, dass darin an Stelle des einzelnen Individuums eine aus verschiedenen Individuen bestehende Gruppe von gleichem Range fungiren kann. Als Beispiel mögen die Homologen des Methylalkohols dienen.

Von den zwei Kohlenstoffatomen des Aethylalkohols steht das eine im Range über den anderen, und fungirt, um in dem Vergleiche fortzufahren, als Oberhaupt der Verbindung. Es ist dies dasselbe

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 123.

Kohlenstoffatom, welchem im Methylalkohol die vier Glieder H, H, H und OH unterstellt sind. Wenn überhaupt darüber ein Zweifel sein kann, dass im Aethylalkohol das zweite Kohlenstoffatom für die ganze Verbindung eine ganz andere und zwar untergeordnetere Bedeutung hat, als jenes dominirende erste Kohlenstoffatom, so braucht man nur zu bedenken, dass wenn das zweite Kohlenstoffatom in Gemeinschaft mit 3 At. Wasserstoff als Methyl an Stelle von 1 At. Wasserstoff in jenen Methylalkohol substituirend eingetreten ist, der chemische Charakter dieses letzteren dadurch wenig alterirt wird, dass mithin jenes zweite Kohlenstoffatom für das Bestehen einer Verbindung von den Eigenschaften des Alkohols nicht nothwendig, das erstere dominirende Kohlenstoffatom dagegen unentbehrlich ist. Selbstverständlich spielt im Propylalkohol das dritte Kohlenstoffatom, welches mit 3 At. Wasserstoff als Methyl in das Methyl des Aethylradicals für 1 At. Wasserstoff sich einfügt, eine noch untergeordnetere Rolle.

Um diese Einschachtelungen von Methyl an Stelle von Wasserstoff, und zugleich den verschiedenen Rang der einzelnen Glieder im Aethylalkohol, Propylalkohol und Butylalkohol symbolisch auszudrücken, wähle ich beispielsweise folgende Formeln, in denen der Rang der einzelnen Grössen durch die Umrahmung, wie auch durch verschiedene Grösse der Schrift bezeichnet ist.



Wem das Methyl des Aethylalkohols als wirklich existirende Substitut von 1 At. Wasserstoff gilt, der muss, meine ich, mit mir

weiter daraus folgern, dass nicht der Kohlenstoff dieses Methyls direct an dem anderen Kohlenstoffatom des Aethylalkohols hängt, sondern dass die Methylgruppe als einheitliches Ganzes (natürlich in Folge ihrer Zusammensetzung einwerthig) mit dem Hauptkohlenstoffatom des Alkohols ebenso verbunden zu denken ist, wie das einfache Wasserstoffatom, dessen Stelle es vertritt.

Diejenigen Chemiker, welche bis auf die Bindung der einzelnen Atome eingehende Structurformeln schreiben, statuiren, falls ich recht unterrichtet bin, und wie auch in ihren Structurformeln ausgesprochen liegt, keine Rangunterschiede der gleichnamigen Bestandtheile einer Verbindung; deshalb müssen ihnen manche einfache Zusammensetzungs-Verhältnisse unverständlich bleiben. Ein Beispiel möge diese Behauptung erläutern.

Es wird, wenn man darauf ausgeht, nicht schwer sein, ein Propylchlorid darzustellen, in dessen untergeordnetstem Methylatom noch 1 At. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, also von der empirischen Zusammensetzung: $C_3 H_6 Cl_2$, eine Verbindung, deren rationelle Zusammensetzung ich durch die Formel:

$$\left.\left.\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\,Cl$$

ausdrücken würde.

Ungewohnt mit Structurformeln zu operiren, glaube ich doch nicht zu irren, wenn ich meine, dass die Structurchemiker die Zusammensetzung dieser Verbindung durch folgendes Schema veranschaulichen:

$$\begin{matrix} & & Cl & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H \\ & & | & & \\ & & Cl & & \end{matrix}$$

In diesem Schema unterscheidet sich das untere der drei Kohlenstoffatome durch Nichts von dem oberen, und man könnte daher glauben, dass die mit diesen beiden Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Verbindung gedachten beiden Chloratome gleiche Bedeutung, gleiche Functionen haben, dass mithin das eine Chlor eben so leicht wie das andere etwa durch Hydroxyl sich müsse ersetzen lassen.

Wenn nun jenes gechlorte Propylchlorid auch noch nicht dargestellt ist, so kann man doch mit Gewissheit behaupten, dass das-

selbe beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge (analog dem gechlorten Propionsäurechlorid) nur ein Atom Chlor mit Hydroxyl vertauschen wird, und dass das andere unangegriffen bleibt, dass mithin ein gechlorter Propylalkohol resultirt.

Die Structurformel reicht also in diesem wie in anderen Fällen nicht aus, um dem Leser die Zusammensetzungsweise und Natur der Verbindung deutlich zu machen, wie denn überhaupt die Structurformel, welche nichts aussagt von dem dominirenden Haupte in der chemischen Verbindung, einem Satze gleicht, dem das Subject fehlt.

Auf die Gefahr hin, damit anzustossen, oder Missfallen zu erregen, will ich hier mein Urtheil über die neuere Lehre von der Bindung der Elemente, wie sie sich in den Structurformeln abspiegelt, offen aussprechen.

Die Geschichte der theoretischen Chemie während der letzten 30 Jahre hat gelehrt, dass, so oft man die Lehre von dem wirklichen Vorhandensein zusammengesetzter Radicale in den organischen Verbindungen verlassen hat, man jedesmal auf Abwege gerathen ist: so Gerhardt, als er die Bestrebungen Anderer, über die chemische Constitution der Verbindungen überhaupt sich Rechenschaft zu geben, verhöhnte und den crassesten Empirismus predigte; sodann kurze Zeit hernach derselbe, als er seinen Irrthum gewahr wurde, aber ihn weder eingestehen, noch auch zur Radicaltheorie zurückkehren mochte, und in der Typentheorie den Chemikern ein unfruchtbares Schema zur nackten Gruppirung der Verbindungen darbot, neuerdings die Chemiker, welche die wirkliche Existenz zusammengesetzter Radicale in den organischen Verbindungen und deren verschiedene Functionen in denselben verleugnend sich begnügen, die Bindung der elementaren Atome nach ihren Valenzen zu erklären, und symmetrisch gebaute Structurformeln zu schreiben.

Wenn ich diese neuere Art, die Constitution oder Structur der chemischen Verbindungen zu erklären, einen Irrweg nenne, so bin ich darauf gefasst, dass mir entgegnet wird, die grosse Mehrzahl der Chemiker folge ja eben dieser Richtung, und es sei doch wohl nicht anzunehmen, dass diese Alle einen Irrweg einschlagen. Diese Argumentation ist indessen hinfällig. Ich erinnere daran, dass vor nicht gar langer Zeit — noch sind seitdem nicht 10 Jahre verflossen — die ganz grosse Mehrzahl der Chemiker der Typentheorie huldigte, und dass ich damals fast allein dieselbe bekämpfend [1], die jetzt wohl allgemein getheilte Ansicht verfocht, dass die Chemie

[1]) Ich finde hier und da die Meinung ausgesprochen, ich habe die Principien der Typentheorie ebenfalls adoptirt gehabt. Dieser Irrthum ist vielleicht dadurch entstanden, dass ich von den vier Typen jener Typentheorie den einen, nämlich das Ammoniak als realen Typus anerkannt

höhere wissenschaftliche Ziele zu erstreben habe, als die Typentheorie mit ihren Classifications-Formular ermöglichte.

Ich erblicke mich gegenwärtig wieder in der nämlichen Lage wie damals. Fast allein bekämpfe ich die Lehre von der Bindung der Atome in dem Sinne, wie sie sich in den Structurformeln ausspricht, und ich hege die feste Ueberzeugung, dass wie heute fast Niemand mehr von Typen und Typentheorie als überwundenem Standpunkte spricht, man in wenigen Jahren allgemein auch einsehen gelernt haben wird, dass bei Untersuchung der chemischen Constitution der organischen Verbindungen mehr zu leisten ist, als hübsche Structurformeln zu bilden.

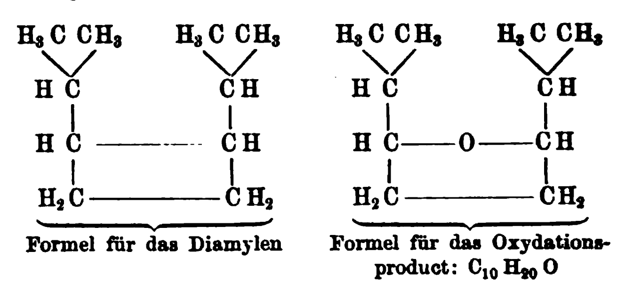
Ich erachte es immer als ein bedenkliches und verdächtiges Zeichen für eine Lehre, wenn dieselbe schwierige Fragen so leicht beantwortet, dass ganz junge unerfahrene Chemiker darüber mitreden und aburtheilen können. Das eben war es, was seiner Zeit der Typentheorie unter den ganz jungen Chemikern enthusiastische Freunde erwarb, denn es bedurfte nur weniger Sachkenntniss, um die Verbindungen zu formuliren und gehörig zu classificiren, und das ist es auch jetzt wieder, was der einseitigen Lehre von der Bindung der Atome so schnell Eingang verschafft.

Wie leicht es die Bindungslehre macht, die chemische Constitution complicirt zusammengesetzter Verbindungen, selbst solcher, die noch sehr wenig studirt sind, durch Structurformeln zu interpretiren, dafür entnehme ich unter hundert anderen Beispielen den Beweis einer Abhandlung aus dem eben erschienenen Februarheft der Annalen der Chemie (Bd. 157), wovon Seite 206 zufällig gerade vor mir aufgeschlagen liegt. Ein junger Chemiker, von dem meines Wissens chemische Untersuchungen nicht weiter vorliegen, beginnt seine wissenschaftlichen Leistungen mit „Studien über die Constitution des Diamylens“, und proponirt für dasselbe wie auch für ein von ihm dargestelltes Oxydationsproduct von der Zusammensetzung $C_{10} H_{20} O$, trotzdem dass über die chemische Natur dieses Körpers so gut wie Nichts bekannt ist, elegante Structurformeln, welche den Leser mit Staunen erfüllen müssten über den tiefen Einblick, den die Bindungslehre in den chemischen Organismus jener Verbindungen zu thun ermöglicht, wenn derselbe nicht sogleich begriffe, dass das Alles nichts als glänzende Seifenblasen sind.

Ich lasse hier je eine der wahrhaft unbegreiflichen Structurformeln folgen, welche in jener Abhandlung S. 206 für das Diamylen und dessen Oxydationsproduct vorgeschlagen und discutirt sind:

---

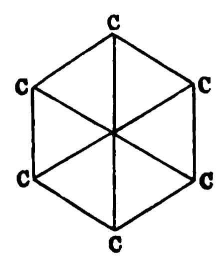
oder vielmehr noch früher, ehe Gerhardt seine Theorie aufstellte, nach Hofmann und auf Grund seiner Entdeckungen als die typische Grundlage aller organischer Ammoniake angesehen habe.



Formel für das Diamylen — Formel für das Oxydationsproduct: $C_{10}H_{20}O$

Es liegt mir durchaus fern, dem Verfasser jener Arbeit einen Vorwurf machen zu wollen, es ist wie gesagt Zufall, dass ich gerade diese Abhandlung herausgegriffen habe, um an einem Beispiele darzuthun, wie bestechend für junge Chemiker die Lehre von der Bindung der Atome sein muss, da sie auch Unerfahrene befähigt, subtile Fragen zu discutiren und darüber zu philosophiren. Der reifere Chemiker weiss und hat es hundert Mal selbst erfahren, dass die Natur sich ihre Geheimnisse so leicht nicht ablauschen lässt.

Eine grosse Schwäche der Lehre von der Bindung der Atome besteht noch darin, dass sie ihre Begründer und Anhänger, zumal wenn dieselben dabei noch den Satz aufrecht erhalten wissen wollen, dass jedes Element immer nur eine bestimmte Sättigungscapacität besitzt, zu mancherlei willkürlichen Annahmen nöthigt. Als solche erachte ich unter anderen die, dass im Benzol die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd mit je einer und mit je zwei Affinitäten an einander gekettet sein sollen. Viel plausibeler und weniger unwahrscheinlich würde mir, wenn ich überhaupt eine dieser Auffassungen gelten lassen könnte, die von Claus aufgestellte Hypothese sein, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols nach Art der in beistehendem Schema sich ausdrückenden Vorstellung an einander gefesselt sind



Nicht minder willkürlich und in hohem Grade unwahrscheinlich ist mir die Annahme, dass die beiden Sauerstoffatome der Chinone durch eine Valenz mit einander selbst verbunden seien, und daher

zusammen gleich dem einfachen Sauerstoffatome als divalente Atomgruppe fungiren.

Wie kommt es, muss man hier fragen, dass bei den Oxydationsprocessen, wo Chinone entstehen, ein solches unter sich gebundenes divalentes Sauerstoffpaar und nicht wie bei der Oxydation anderer Körper ein einfaches Sauerstoffatom eintritt? und warum begegnen wir einem solchen Vorgange bei Oxydationen nicht häufiger?

Würde man, wo zwei Sauerstoffatome denselben Werth haben und denselben Effect hervorbringen, wie eins von beiden allein, nicht erwarten dürfen, dass das eine überschüssige Sauerstoffatom sich leicht abtrennen und so eine gleichfalls gesättigte Verbindung minus 1 At. Sauerstoff sich darstellen lasse?

Diese und ähnliche Fragen sind meines Erachtens gewichtig genug, um nach allen Seiten hin reiflich erwogen zu werden, ehe man sich zu der sehr gewagten Hypothese entschliesst, dass zwei Sauerstoffatome in Folge gegenseitiger Bindung (unnöthiger Weise) die Arbeit eines einzigen Sauerstoffatoms verrichten.

Ich bin hier auf den Einwand gefasst, dass eine andere einfachere Erklärung von der Constitution des Chinons nicht möglich sei. Es mag sein, dass die Bindungs- und Verkettungslehre keine bessere Interpretation zu geben vermag, ich selbst traue mir darüber kein Urtheil zu, aber ich meine, dass man von einem anderen Standpunkte aus die Constitution des Chinons sehr wohl interpretiren kann, ohne zu der gewagten Hypothese von der Divalenz zweier Sauerstoffatome Zuflucht zu nehmen.

In einer vor etwa zwei Jahren veröffentlichten Broschüre „über die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe" habe ich die Hypothese aufgestellt, dass das Benzol eine den Triaminen ähnliche Constitution habe, nämlich ein Tricarbol sei, d. h. eine Verbindung von 3 At. Kohlenstoff mit 3 At. der dreiwerthigen Gruppe $(CH)'''$ und 3 At. Wasserstoff, und dass das Phenol an Stelle eines dieser drei Wasserstoffatome Hydroxyl enthalte, wie folgende Formeln verdeutlichen mögen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{c}(CH)''' \\ (CH)''' \\ (CH)''' \\ H, H, H\end{array}\right\} C_3}_{\text{Benzol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{c}(CH)''' \\ (CH)''' \\ (CH)''' \\ H, H, HO\end{array}\right\} C_3}_{\text{Phenol}}$$

Den noch nicht unmittelbar effectuirten Uebergang des Phenols in Chinon oder wenigstens die Beziehungen beider Verbindungen kann man einfach so auffassen, dass zwei Atome Wasserstoff von

zweien der dreiwerthigen Radicale (CH) durch 1 At. Sauerstoff ersetzt werden in ähnlicher Weise, wie 1 At. Sauerstoff in zwei Molekülen Essigsäure 2 At. Wasserstoff substituirt, wenn Diglycolsäure entsteht. Bei der soweit gleich verlaufenden Bildung des Chloranils werden die übrigen vier Wasserstoffatome des Phenols zu gleicher Zeit durch Chlor ersetzt. Folgende drei Formeln mögen das veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ H, H, HO \end{array}\right\} C_3}_{\text{Phenol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} C \\ C \end{array}\right\} O \\ CH \\ H, H, HO \end{array}\right\} C_3}_{\text{Chinon}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} C \\ C \end{array}\right\} O \\ C\,Cl \\ Cl, Cl, ClO \end{array}\right\} C_3}_{\text{Chloranil}}$$

Ich lasse es dahin gestellt sein, ob die eben ausgesprochene, durch vorstehende Formeln illustrirte Idee von der Constitution der betreffenden Verbindungen die richtige ist, ich wollte damit nur zeigen, dass man die Zusammensetzung der Chinone sehr wohl interpretiren kann, ohne zu der gewagten Annahme greifen zu müssen, dass darin die zwei Sauerstoffatome mit je einer Valenz an einander gekettet seien, und so den Werth von bloss einem Sauerstoffatom haben.

Mit obigen Auseinandersetzungen habe ich bezweckt, die Chemiker davon zu überzeugen, dass ich bei den Untersuchungen über die chemische Constitution der organischen Verbindungen von anderen Grundsätzen ausgehe, als die Chemiker, welche mit der Bindungslehre Structurformeln bauen, und dass zwischen beiden Auffassungen und Principien ein sehr wesentlicher Unterschied besteht.

LXVII.

Ueber Rosolsäure.

Von H. Fresenius.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 3, S. 477; 1871.)

Im Sommer 1870 habe ich eine Arbeit über Rosolsäure begonnen; der bald darauf ausbrechende Krieg gegen Frankreich rief auch mich in die Reihen der Vaterlandsvertheidiger und erst nach beinahe 10 monatlicher Unterbrechung konnte ich meine Arbeit wieder aufnehmen. Im Folgenden will ich kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen, Ausführlicheres aber für eine spätere Publication versparen.

Von allen Methoden zur Darstellung der Rosolsäure sind nur zwei von Wichtigkeit, nämlich die Kolbe-Schmitt'sche, Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Oxalsäure, $1\frac{1}{2}$ Thln. Phenol und 2 Thln. conc. Schwefelsäure auf 150° bis 160°, und die Caro-Wanklyn'sche, Behandeln einer sauren Fuchsinlösung mit salpetrigsaurem Kali und Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit Salzsäure und Wasser.

Nach beiden Methoden stellte ich Rosolsäure dar und es gelang mir, dieselbe durch Bereitung des Magnesiasalzes, Lösen in heissem Wasser, Fällen mit Salmiak zu wiederholten Malen, bis in der wässerigen Lösung des Magnesiasalzes eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium keine dunklere Färbung mehr hervorbrachte, und Zersetzen des Magnesiasalzes durch Salzsäure, so rein zu erhalten, dass sie sowohl aus Alkohol als auch aus Eisessig krystallisirte. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen fadenförmigen, in einander verfilzten Nadeln, aus Eisessig in prächtigen roth durchscheinenden, dunkelgrün reflectirenden rhombischen Prismen.

Analysirt habe ich bis jetzt nur die nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren bereitete Rosolsäure und zwar die aus Alkohol krystallisirte, weil den aus Eisessig erhaltenen Krystallen stets Essigsäure hartnäckig anhaftet. Die Analyse auch der aus Alkohol krystallisirten Rosolsäure bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten und ich wage es deshalb noch nicht, mich über eine bestimmte Formel zu entscheiden. Gut übereinstimmende Analysen ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
C	69,19	68,96
H	5,41	5,34
O	25,40	25,70
	100,00	100,00

Sowohl die aus Alkohol, als auch die aus Eisessig krystallisirte Rosolsäure schmilzt bei 156° zu einer cantharidenartig grün-goldglänzenden, amorphen Masse, wobei ein Gewichtsverlust von 9,8 Proc. stattfindet, bei höherer Temperatur steigert sich der Gewichtsverlust, z. B. bis zu 14,8 Proc. durch Trocknen bei 170°.

Salze der Rosolsäure von constanter Zusammensetzung und wohl ausgeprägtem Charakter zu erhalten ist mir trotz aller Bemühungen nicht gelungen.

Beim Schmelzen mit überschüssigem Kali bleibt die Rosolsäure lange Zeit hindurch unverändert, schliesslich jedoch geht die prachtvoll rothe Farbe in Braun über und gleichzeitig tritt ein angenehmer Geruch auf. Löst man, wenn schliesslich der grösste Theil der Rosolsäure in die braune harzartige Masse verwandelt ist, in Wasser und säuert mit Schwefelsäure an, so bildet sich ein flockiger Niederschlag und ein Harz. Aether löst beides und scheidet es harzartig wieder ab. In Alkalien lösen sich beide Substanzen leicht, Säuren scheiden daraus röthliche Flocken wieder aus; die alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählich wieder prächtig roth; ein Zusatz von etwas alkalischer Lösung von Ferridcyankalium bewirkt diesen Uebergang in Rosolsäure sofort. Es scheint also die Rosolsäure beim Schmelzen mit Kali in Leukorosolsäure überzugehen. Auch durch Behandeln mit Essigsäure und Eisenfeile liefert die Rosolsäure einen farblosen ähnlichen Körper, der jedoch ebenso rasch, namentlich auf Zusatz von Ferridcyankalium, wieder in die ursprüngliche Substanz übergeht.

Durch Behandeln mit rother rauchender Salpetersäure erhält man verschiedene Nitroproducte, unter denen ich ein krystallisirendes gefunden habe, welches ich weiter zu untersuchen gedenke. Auch Brom und Jod liefern ähnliche Substitutionsproducte.

Besonders interessant ist das Verhalten der Rosolsäure bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub. Man erhält sowohl aus der nach Kolbe-Schmitt, als auch aus der nach Caro-Wanklyn bereiteten Rosolsäure Destillate, welche einen deutlichen Geruch nach Diphenyl besitzen und beim Erkalten (besonders nach Behandlung mit Natronlauge) krystallinisch erstarren.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen erhält man daraus schwach gefärbte Krystalle, welche sich nach dem unconstanten Schmelzpunkte als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe

darstellen. Ich vermuthe darunter Diphenyl; es ist mir nämlich bis jetzt gelungen, einen bei 70° bis 73° schmelzenden Antheil in rein weissen Krystallen sowie einen röthlich gefärbten höher schmelzenden daraus zu erhalten. Durch Behandeln des ursprünglichen, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnenen Productes mit concentrirter Salpetersäure habe ich einen in schönen, fast farblosen Nadeln krystallisirenden Nitrokörper neben einem dunkelgefärbten Harze erhalten. Ein genaueres Studium und namentlich die Analyse dieser Körper wird nähere Aufschlüsse geben.

Diese Notizen schon jetzt, in ihrer Unvollständigkeit, und ehe ich die aus der Caro-Wanklyn'schen Rosolsäure erhaltenen Körper näher studirt und analysirt habe, zu veröffentlichen bin ich veranlasst worden durch eine Mittheilung der Herren R. S. Dale und C. Schorlemmer: „Ueber das Aurin" in Nro. 11 der diesjährigen Berichte der Berliner chem. Gesellschaft, welche mir soeben zu Gesicht kommen.

LXVIII.

Beitrag zur Kenntniss der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure.

Von Wilhelm Hasenbach.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 4, S. 1; 1871.)

In der Zeitschrift für Chemie N. F. 2, 66 veröffentlichte Dr. Nylander in einer vorläufigen Notiz „Ueber Untersalpetersäure" die Beobachtung, dass die bei Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure auftretenden Dämpfe nicht, wie man bisher geglaubt, salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure seien.

Aus der blauen Flüssigkeit, welche man durch Condensation dieser Dämpfe erhält, lasse sich ein Theil durch fractionirte Destillation gewinnen, der bei 13° siede und dessen Formel sich aus der Analyse und seiner Dampfdichte als NO_2 ergebe, es sei dies mithin eine der Untersalpetersäure isomere Verbindung.

Diese meines Wissens bis jetzt nur von Nylander gemachte und auch von ihm keineswegs definitiv festgestellte Beobachtung

schien mir so interessant, dass ich es für lohnend hielt, seine Versuche zu wiederholen.

Zur Darstellung jener blauen Flüssigkeit bediente ich mich eines ganz aus Glas zusammengesetzten Apparates, bestehend aus einem Entwicklungskolben, einer als Trockengefäss dienenden Woulf'schen Flasche und einem Ableitungsrohr, welches die Dämpfe in das Condensationsgefäss führte. Zum Trocknen derselben benutzte ich anfangs Stücke von Chlorcalcium; da jedoch das Product hierdurch mit Chlor verunreinigt wird, so liess ich das Chlorcalcium fort und entwässerte die erhaltene Flüssigkeit mit calcinirtem Kupfervitriol. —

Die arsenige Säure wurde in Stücken angewandt, die Salpetersäure hatte nach Vorschrift Nylander's ein specifisches Gewicht von 1,33. — Die Reaction beginnt leicht, und geht, wenn einmal eingeleitet, ohne Anwendung von Wärme bis zu Ende. — Der Apparat füllt sich hierbei mit braunen Dämpfen, im vorgelegten Condensationsgefäss sammelt sich eine schöne tiefblaue Flüssigkeit, während reichlich Stickoxydgas entweicht.

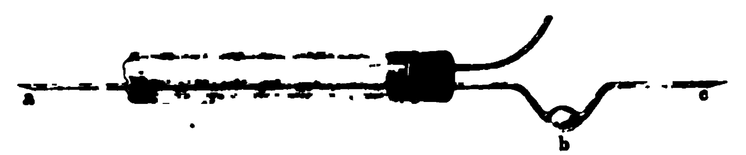
Die Flüssigkeit wurde aus einem Kölbchen mit eingeschliffenem Thermometer rectificirt, sie begann bei 2° unter Abgabe von viel Stickoxydgas zu sieden, der Siedepunkt stieg rasch bis 10°. Von da an bis etwa 13° wurde er constanter, entweichendes Stickoxyd war kaum mehr wahrzunehmen. Zwischen 13 und 22° fand weiterhin wieder rasches Steigen der Siedetemperatur statt, von wo ab dann der Rest constant bei 22° und von der Farbe der braunen Untersalpetersäure überging. — Der zwischen 10° und 13° siedende Theil der Flüssigkeit wurde wiederholt rectificirt, wobei anfangs stets reichlich Stickoxyd entwich und zuletzt ein höher siedendes Product zurückblieb, was auf eine Zersetzung während des Siedens hindeutet. — Die Dämpfe desselben sind auffallend verschieden von denen der Untersalpetersäure, sie sind nicht wie diese rothbraun, sondern gelbbraun. —

Ein Präparat von constantem Siedepunkt konnte ich durch Rectification nicht erhalten, ich verwandte schliesslich das zwischen 10° und 13° Uebergegangene zur Analyse.

Die Ausführung derselben ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weshalb ich das hierbei angewandte Verfahren genauer beschreibe. Die Substanz wurde gasförmig durch eine circa 50 Cent. lange mit Kupferdrehspähnen gefüllte Glasröhre geleitet, welche in einem Verbrennungsofen zum Glühen gebracht war. Der Stickstoff wurde aus dem Volumen, der Sauerstoff aus dem durch nachherige Reduction des oxydirten Kupfers erhaltenen Wasser bestimmt. — Das hintere Ende des Rohres war mit einem doppelt durchbohrten

Kautschukstopfen geschlossen; durch die eine Bohrung desselben ging das Gefäss, welches die zu analysirende Substanz eingeschmolzen enthielt, durch die andere führte ein Zuleitungsrohr für Kohlensäure zur Verdrängung der Luft aus dem Apparat. — Die Gestalt des Gefässes, in welches ich die Substanz für die Analyse einschmolz, zeigt beistehende Figur. — Das Ende *a* führt durch die Bohrung

Fig. 15.



des Stopfens in das Verbrennungsrohr, die fein ausgezogene Spitze desselben reicht mindestens 2 Zoll hinter den Kautschukstopfen. — Die Kugel *b* muss die sämmtliche Substanz so aufnehmen können, dass sich alles im unteren Theil derselben sammelt, ohne das Rohr abzusperren.

Um das Gefäss mit der Flüssigkeit zu füllen, wurde zuerst durch Einleiten von Kohlensäure bei *c* die Luft aus demselben verdrängt, dann die Spitze *c* zugeschmolzen und das Gewicht bestimmt; hierauf wurde das zu analysirende Quantum der Flüssigkeit aufgesogen und die Spitze *a* zugeschmolzen, die Gewichtszunahme giebt das Gewicht der Substanz.

Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt und das Kupfer zum Glühen erhitzt worden war, wurde die Spitze *a* durch Drücken gegen die Wand des Verbrennungsrohres abgebrochen.

Wird die Kugel *b* gehörig abgekühlt, so verdampft die Flüssigkeit in ihr langsam und sehr gleichmässig, so dass eine vollkommene Zersetzung der Dämpfe erzielt wird. Wenn man ausserdem während der ganzen Operation einen langsamen Strom Kohlensäure mit den Dämpfen der Substanz zugleich einleitet, und Sorge trägt, dass die Spitze *a* des Gefässes nicht zu nahe am Stopfen abbricht, was bei geeignetem Ausziehen derselben leicht und sicher gelingt, so wird der Kautschuk nur wenig, immerhin aber merklich, von den Dämpfen der Substanz angegriffen.

Mehrere in dieser Weise ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

I.	0,3998 Grm. Subst.	107,5 Cc. N.	13,5°	761 Mm. Bar.-St.	= 0,1261 Grm.
II.	0,2757 „ „	72,5 „ N.	10°	763 „ „	= 0,0869 „
III.	1,1569 „ „	292 „ N.	8°	755 „ „	= 0,3488 „
IV.	0,4113 „ „	107,5 „ N.	9,5°	745 „ „	= 0,1263 „

Die Bestimmungen des Sauerstoffs gaben unbefriedigende Resultate, ich vermag den Grund davon nicht anzugeben.

Die Formel NO_2 verlangt:

N	= 14	= 30,4	Proc.
O_2	= 32	= 69,6	„
	46	100,0	

gefunden wurde

I.	II.	III.	IV.
31,5	31,5	30,1	30,6 Proc. N.

Die gefundene procentische Zusammensetzung stimmt also mit der der Untersalpetersäure ziemlich überein.

Der zwischen + 2 und 10° übergehende Theil der zuerst erhaltenen Flüssigkeit hat einen höheren Gehalt an Stickstoff, ein bei 2 bis 4° siedendes Destillat gab 33,1 Proc. N. Der bei 22° siedende Theil zeigt, wie schon erwähnt, Farbe und die sonstigen Eigenschaften der braunen Untersalpetersäure.

Es scheint hiernach, als ob die bei Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure auftretenden Dämpfe ein Gemenge von Substanzen sind, von denen die eine 30,5 Proc., die andere einen höheren Gehalt an Stickstoff hat.

Die Dampfdichtebestimmung des bei 10 bis 13° siedenden Theils der Flüssigkeit wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt, mit folgendem Ergebniss:

Gewicht des Kolbens + Luft		= 80,0778 Grm.
Temperatur	während des Wägens	10°
Bar.-Stand		748 Mm.
Gewicht des Kolbens + Dampf		= 80,2374 Grm.
Temperatur	beim Zuschmelzen	100°
Bar.-Stand		748 Mm.
Capacität des Kolbens		468 Cc.

Demnach ist die gefundene Dampfdichte = 2,177. Die theoretische, auf die Formel NO_2 berechnet = 2,061.

Nylander hat bei seinen Versuchen über diesen Gegenstand denselben Gang eingeschlagen, den ich soeben ausführlich besprach und hat, wie schon oben bemerkt, aus den Resultaten der Gewichtsanalyse und der Dampfdichtebestimmung die Vermuthung geschöpft, dass die von ihm dargestellte Flüssigkeit eine isomere Modification der Untersalpetersäure sei. — Ich wusste mir die Thatsachen anfangs auch nicht anders zu deuten.

Indessen musste es auffallen, dass die Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt zeigte, und dass sie sich beim Sieden in Untersalpetersäure und Stickoxyd zersetzt; — namentlich die letzte Erscheinung lässt sich mit der Annahme Nylander's, dass dieselbe eine isomere Untersalpetersäure sei, nicht wohl vereinigen.

Beim Durchgehen der auf diesen Gegenstand bezüglichen Literatur wurde mir klar, dass Fritzsche, dem wir die Kenntniss der salpetrigen Säure verdanken, mit derselben Flüssigkeit gearbeitet haben muss, die man auch bei Oxydation der arsenigen Säure durch Salpetersäure erhält. Er stellte seine salpetrige Säure durch Zersetzung von Untersalpetersäure mit Wasser dar, und beschreibt das erhaltene Product, namentlich sein Verhalten beim Sieden, so eingehend, dass mir kein Zweifel bleibt, die von Fritzsche erhaltene Flüssigkeit sei genau dieselbe Substanz, welche Nylander für Untersalpetersäure hielt. (Journal für prakt. Chemie, **22**, 21.)

Die Zusammensetzung seines Präparats ermittelte Fritzsche aus der Menge des übermangansauren Kalis, welche es brauchte, um zu Salpetersäure oxydirt zu werden; es ergab sich, dass dasselbe mindestens 93 Proc. salpetriger Säure enthielt. (Journal für prakt. Chemie, **53**, 86.)

Da die von Nylander dargestellte Flüssigkeit schon bei ihrer Siedetemperatur in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt, so glaubte ich eine vollkommene Zersetzung in diese beiden Bestandtheile erzielen zu können, indem ich die Dämpfe einer höheren Temperatur aussetzte.

Ein in dieser Richtung angestellter Versuch, bei welchem ich den Dampf der Flüssigkeit durch ein erhitztes Verbrennungsrohr leitete, führte zu überraschenden Resultaten.

Die braune Farbe desselben verschwand in den erhitzten Theilen des Rohres vollkommen, und kam erst im kälteren Theil wieder zum Vorschein. Wahrscheinlich beruht diese Entfärbung auf einer Dissociation in Stickoxyd und Sauerstoff.

Aus dem Condensationsgefäss sah ich, meiner Voraussetzung entgegen, nicht die geringste Menge Stickoxydgas entweichen; die Flüssigkeit hat augenscheinlich durch das Sieden und das nachherige Durchleiten durch das ziemlich stark erhitzte Rohr keine Veränderung erlitten. Da die angewandte Flüssigkeit sich schon bei ihrer Siedetemperatur unter Abgabe beträchtlicher Mengen von Stickoxyd zersetzt, so könnte letzteres in der condensirten Flüssigkeit sich aufgelöst befinden, oder es könnte schon in dem erhitzten Rohr aufgenommen worden sein. In beiden Fällen würde die ursprünglich angewandte Substanz resultiren.

Die erste Annahme wird durch einen Versuch Péligot's wider-

legt (Ann. Chem. Pharm. **39**, 327), welcher bei niederer Temperatur Untersalpetersäure mit Stickoxyd behandelt hat, wobei nur geringe Mengen des letzteren unter Bildung von salpetriger Säure aufgenommen wurden, welche die Untersalpetersäure nur grün färbte, während ich bei meinem vorhin angeführten Versuch eine prächtig blaue Flüssigkeit erhielt; es blieb mithin nur noch die zweite Annahme übrig.

Ist dieselbe richtig, so muss Untersalpetersäure die Fähigkeit besitzen, sich in höherer Temperatur mit Stickoxyd zu salpetriger Säure zu verbinden, ferner muss Stickoxyd und Sauerstoff, im Volumverhältniss von 4 : 1 (in welchem sie in der salpetrigen Säure enthalten sind) durch erhitzte Röhren geleitet, sich zu dieser Verbindung vereinigen lassen.

Meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben jene Voraussetzungen bestätigt.

Als ich den Dampf von Untersalpetersäure gemengt mit Stickoxydgas durch ein erhitztes Rohr leitete, condensirte sich in der Vorlage eine Flüssigkeit von der Farbe und den sonstigen Eigenschaften der salpetrigen Säure. Der Apparat, dessen ich mich zu dem Versuch bediente und der im Verlauf der Arbeit noch mehrmals erwähnt wird, bestand in einem Verbrennungsrohr, welches in einem Gasofen erhitzt werden konnte; das eine Ende desselben war dünn ausgezogen und vertical nach unten gebogen, es wurde in ein Einschmelzrohr geführt, welches als Condensationsgefäss diente. Mit dem Verbrennungsrohr wurde am anderen Ende ein Fractionirkölbchen voll Untersalpetersäure verbunden und durch letztere ein Strom trocknen Stickoxydgases geleitet, welcher die Flüssigkeit zur langsamen Verdampfung brachte, und den Dampf durch das erhitzte Rohr trieb.

Damit Stickoxyd und Sauerstoff sich zu salpetriger Säure verbinden, muss man ersteres stets im Ueberschuss zutreten lassen, was sich leicht nach dem aus der Vorlage entweichenden Stickoxydgas reguliren lässt. Auch die hierbei resultirende Flüssigkeit zeigt alle Eigenschaften der von Fritzsche beschriebenen salpetrigen Säure.

Durch diesen Versuch wird die von Reinsch ausgesprochene Behauptung, dass die nach Fritzsche dargestellte Flüssigkeit nicht Salpetrigsäure-Anhydrid, sondern das Hydrat derselben sei, widerlegt. Reinsch (Journ. für prakt. Chemie, **53**, 86) hält es für unwahrscheinlich, dass aus einer wässerigen Lösung das Anhydrid einer Säure abdestilliren könne, scheint aber dabei unberücksichtigt zu lassen, dass Fritzsche nur soviel Wasser zur Untersalpetersäure setzte, als zu deren Zerlegung in salpetrige Säure und Salpetersäure gebraucht wird. Einen begründeteren Einwurf hätte er gegen die

von Fritzsche gemachte Analyse der Substanz machen können, da nicht nur salpetrige Säure, sondern auch Untersalpetersäure, mit der sein Präparat unzweifelhaft verunreinigt war, Chamäleonlösung entfärbt, während er aus der ganzen Menge des verbrauchten übermangansauren Kali auf den Gehalt seiner Flüssigkeit an salpetriger Säure schliesst.

Die beiden vorerwähnten Versuche sind bereits von anderen Chemikern angestellt worden, in der Hoffnung, hierbei salpetrige Säure zu erhalten, nur mit dem Unterschiede, dass bei starker Abkühlung operirt wurde.

Péligot (Ann. Chem. Pharm. 39, 327) leitete durch stark abgekühlte Untersalpetersäure, die sich in einem Liebig'schen Kaliapparat befand, Stickoxydgas und erhielt dabei eine grünlich gefärbte Flüssigkeit, aus der sich geringe Mengen eines blauen Destillats gewinnen liessen, jedenfalls Untersalpetersäure, die durch etwas salpetrige Säure blau gefärbt war.

Hierbei findet nur eine beschränkte Aufnahme von Stickoxyd statt. Sobald ein bestimmtes Verhältniss zwischen Untersalpetersäure und der blauen Flüssigkeit erreicht ist, hört die weitere Bildung der letzteren auf, indem nach Péligot's Annahme eine Art Gleichgewichtszustand zwischen beiden eintritt.

Beim Durchleiten eines Gemenges von 4 Volumen Stickoxydund 1 Volumen Sauerstoffgas durch stark abgekühlte Röhren erhielt Péligot eine grünliche Flüssigkeit, welche in einem Fall auch krystallinisch erstarrt erhalten wurde, und welche Mitscherlich für reine salpetrige Säure hielt. Dieselbe muss auch wohl als ein Gemenge von Untersalpetersäure und salpetriger Säure betrachtet werden.

Während also bei dem ersten Versuch Péligot's nur eine geringe Menge Stickoxyd aufgenommen wurde, im zweiten nur wenig mehr, als zur Bildung von Untersalpetersäure erforderlich ist, findet bei höherer Temperatur eine wie es scheint vollkommene Vereinigung von Untersalpetersäure resp. Sauerstoff mit Stickoxydgas zu salpetriger Säure statt.

Die mit der auf diese Weise erhaltenen Substanz ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

I.	0,3906 Grm. Subst.	123 Cc. N. 15^0 751 Mm. Bar.-St.	=	0,1407	Grm.	N.
		0,2795 Grm. H_2O =		0,2383	„	O.
II.	0,6178 „ „	183,5 Cc. N. 6^0 756 „ „	=	0,2224	„	N.
		0,4447 Grm. H_2O =		0,3953	„	O.

Die Formel N_2O_3 verlangt:

N_2 =	28	= 36,8	Proc.
O_3 =	48	= 63,2	„
	76	100,0	

Gefunden wurden:

	I.	II.
N =	36 Proc.	36 Proc.
O =	63,5 „	64 „

Die analysirte Flüssigkeit stimmt also in ihrer procentischen Zusammensetzung mit der der salpetrigen Säure überein. Wenn die Resultate der gelieferten Analysen auch nicht den strengsten Anforderungen entsprechen, die man an dieselben stellen darf, so sei zu ihren Gunsten bemerkt, dass in der Corrodirung des unvermeidlichen Gummistopfens durch die Dämpfe der salpetrigen Säure eine Fehlerquelle liegt, die sich auch bei der sorgfältigsten Arbeit nicht ganz vermeiden lässt, und welche ein Deficit an Stickstoff herbeiführen muss.

Die beschriebene einfache Darstellungsmethode liefert die salpetrige Säure nicht nur sehr leicht in grösseren Mengen, sondern auch fast ganz rein.

Da die salpetrige Säure sich beim Sieden ausserordentlich rasch in Stickoxyd und Untersalpetersäure zersetzt, so können die Versuche, ihre Dampfdichte zu bestimmen, kein befriedigendes Resultat geben; ein nach der von Landolt (Ann. Chem. Pharm. **116**, 177) angegebenen Methode ausgeführter Versuch ergab die Dampfdichte = 1,871, die berechnete Dampfdichte ist 2,632.

Die physikalischen Eigenschaften der von mir dargestellten salpetrigen Säure stimmen mit der von Fritzsche und nach ihm in den Lehrbüchern beschriebenen überein.

Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur eine tief dunkelblaue, bewegliche Flüssigkeit; bei etwa — 10^0 geht die Farbe in ein prächtiges Indigblau über. Die Flüssigkeit kann bei einer Temperatur von — 30^0 nicht zum Erstarren gebracht werden, und verändert bei dieser Temperatur ihre blaue Farbe nicht.

Die Dämpfe sind weniger intensiv gefärbt als die der Untersalpetersäure. Sie beginnt bei 2^0 zu sieden und erleidet während des Siedens die schon früher besprochene Zersetzung. Im Wasser sinkt sie zu Boden, ist dasselbe stark abgekühlt und in sehr grossem Ueberschuss zugegen, so löst sie sich darin mit blauer Farbe; ob hierbei das Hydrat gebildet wird, konnte ich nicht constatiren.

Obige Versuche über die Umwandlung der Untersalpetersäure in salpetrige Säure bestätigen die schon von Müller (Ann. Chem. Pharm. **122**, 1) gemachte Beobachtung, dass die Untersalpetersäure

in höherer Temperatur leichter Verbindungen eingeht, als im flüssigen Zustande.

Müller schreibt diese Verschiedenheit der Affinitätsgrade der Verschiedenheit des Moleküls bei höherer und niederer Temperatur zu. Eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen, welche er ausführte, machen es wahrscheinlich, dass das Molekül der flüssigen Untersalpetersäure der Formel N_2O_4, das der dampfförmigen oberhalb 100° der Formel NO_2 entspricht, letzteres wäre ein einwerthiger, ersteres ein gesättigter Atomcomplex.

Auch meine Versuche stehen mit dieser Annahme im Einklange. Dass flüssige Untersalpetersäure kein, oder doch nur wenig Stickoxyd aufzunehmen vermag, kommt daher, weil die Affinität des Stickoxyds zu dem Molekül NO_2 nicht gross genug ist, um das Molekül $\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}$ auseinander zu reissen. Die Vereinigung beider zu salpetriger Säure erfolgt aber leicht und vollkommen, wenn das Stickoxyd mit der Verbindung NO_2 zusammentrifft, und dies ist der Fall bei höherer Temperatur.

Wenn diese Annahme richtig ist, so muss es gelingen, die Untersalpetersäure in höherer Temperatur mit Körpern zu verbinden, welche in der Kälte keine Einwirkung auf dieselbe haben. Chlor wirkt auf stark abgekühlte Untersalpetersäure gar nicht ein, als ich aber ein Gemenge von Chlor und den Dämpfen von Untersalpetersäure durch ein stark erhitztes Verbrennungsrohr leitete, fand darin eine vollkommene Vereinigung beider statt. Das Gemenge, welches vor dem Erhitzen die bekannte braune Farbe der Untersalpetersäuredämpfe besass, war, nachdem es das Rohr passirt hatte, hellgelbbraun und in der Vorlage hatte sich eine Flüssigkeit condensirt von den Eigenschaften des Salpetersäure-Chlorids NO_2Cl.

Wenn man dafür Sorge trägt, dass das Chlor stets im Ueberschuss bleibt, so erhält man ein Product, welches nach einmaliger Rectification als rein angesehen werden kann.

0,1135 Grm. Subst. gaben 0,2032 Gr. AgCl = 0,0502 Gr. Cl = 44,2 Proc. Cl.
Die Formel NO_2Cl verlangt 43,5 Proc. Cl.

Versuche, in derselben Weise das Jodid der Salpetersäure zu erhalten, führten zu keinem Resultate, dagegen gelang es leicht, das Brom zur Untersalpetersäure zu addiren.

Als Landolt (Ann. Chem. Pharm. 116, 177) in seiner schönen Arbeit über die sogenannte Bromsalpetersäure durch stark abgekühltes Brom Stickoxyd leitete, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wurde, erhielt er eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung NO_2Br (alte Formel O = 8), d. i. bromsalpetrige Säure.

Beim Sieden zersetzt sich dieselbe, wie die salpetrige Säure, unter Abgabe von Stickoxyd, und man erhält als Rückstand eine Verbindung von der Formel $NO_2 Br_2$ (a. F.). Landolt nennt sie Bromuntersalpetersäure, und betrachtet sie als eine Untersalpetersäure NO_4 (a. F.), in der 2 O durch 2 Br vertreten sind.

Auch diese Verbindung ist unbeständig, sie zersetzt sich beim Sieden und es hinterbleibt eine Flüssigkeit von der Formel $NO_2 Br_3$ (a. F.), welche nach Landolt's Annahme einer Salpetersäure entspricht, in der 3 Aeq. O durch 3 Aeq. Br vertreten sind, er bezeichnet sie als Bromsalpetersäure. — Das eigentliche Bromid der Salpetersäure hat er auf diese Weise nicht erhalten.

Als ich ein Gemenge der Dämpfe von Brom und Untersalpetersäure durch ein erhitztes Verbrennungsrohr leitete, erhielt ich im Condensationsgefäss eine Flüssigkeit von eigenthümlich schwarzbrauner Farbe. — Es liess sich daraus ein zwischen 19° und 20° constant siedendes Product gewinnen, der Rest ging bei der Siedetemperatur des Broms über.

Nach mehrmals wiederholter Rectification des bei 19° siedenden Theiles wurde derselbe mit Wasser zersetzt und die gebildete Bromwasserstoffsäure bestimmt.

Es wurden gefunden: 34,7 Proc. Brom; die Formel $NO_2 Br$ erfordert 63,5 Proc. Brom. — Nachdem die Flüssigkeit nochmals mit Bromdampf bei höherer Temperatur behandelt worden war, enthielt sie 32,2 Proc. Brom.

Es wurde nun eine grössere Quantität der Flüssigkeit dargestellt und nach jeder erneuten Rectification das Product analysirt, der Bromgehalt fiel von 33,1 auf 28,7 Proc.; nach jeder Rectification blieb im Kolben ein höher siedender Rückstand. Die Portion mit 28,7 Proc. Brom enthielt 23 Proc. Stickstoff, ihre Dampfdichte war 2,502.

Hieraus ergiebt sich, dass die erhaltene Flüssigkeit keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge ist.

Auffallend erscheint hierbei nur der im Anfang stets ganz constante Siedepunkt. — Da Chlor und Untersalpetersäure in höherer Temperatur sich unzweifelhaft zu dem Chlorid der Salpetersäure verbinden, so darf man wohl annehmen, dass Brom und Untersalpetersäure unter gleichen Umständen das entsprechende Bromid geben, welches aber beim Sieden zum Theil in seine Bestandtheile zu zerfallen scheint.

Es lag nahe, die Darstellung der entsprechenden Cyanverbindung zu versuchen.

Die Vereinigung von Cyan und Untersalpetersäure erfolgt leicht bei höherer Temperatur, die resultirende Verbindung setzt sich in

seideglänzenden Nadeln im Condensationsgefäss an; sie dürfte ihrer Bildungsweise nach als das Cyanid der Salpetersäure zu betrachten sein. — Es ist indessen dringend abzurathen, sich mit diesem Körper zu beschäftigen, da er mit furchtbarer Heftigkeit ohne nachweisbare Ursache selbst bei starker Abkühlung explodirt[1]). Analytisch seine Zusammenstellung festzustellen war aus diesem Grunde unmöglich.

Sehen wir, wie die Untersalpetersäure sich gegen zweiwerthige Radicale und andere Körper verhält.

Die Untersalpetersäure nimmt weder bei höherer noch bei niederer Temperatur unmittelbar Sauerstoff auf; meine Erwartung, so das Salpetersäureanhydrid zu erhalten, ist nicht erfüllt.

Anders verhält sich salpetrige Säure; ich untersuchte hierbei zuerst das Verhalten von Sauerstoff gegen salpetrige Säure bei höherer Temperatur, und bediente mich hierzu des Apparates, welchen ich bei Darstellung der salpetrigen Säure S. 482 näher beschrieben habe. — In das Fractionirkölbchen brachte ich salpetrige Säure und leitete durch dieselbe einen Strom trocknen Sauerstoffgases, der die Flüssigkeit langsam verdampfte und den Dampf durch das erhitzte Rohr trieb. Ich erhielt dadurch im Condensationsgefäss eine Flüssigkeit von den Eigenschaften der Untersalpetersäure, aber auch schon in dem Kölbchen wurde die salpetrige Säure, noch ehe sie verdampft war, in Untersalpetersäure übergeführt. Es scheint hiernach, als ob sich salpetrige Säure und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Untersalpetersäure verbinden.

Dieses Verhalten der salpetrigen Säure lässt sich vortheilhaft zur Reindarstellung der Untersalpetersäure benutzen. Nach verhältnissmässig kurzem Durchleiten eines Sauerstoffstromes durch rohe, Untersalpetersäure enthaltende salpetrige Säure war die blaue Farbe der letzteren Säure bald verschwunden und in die der Untersalpetersäure übergegangen, dabei nahm das Volumen der Substanz nicht ab, sondern eher zu.

Dass dieser Vorgang nicht etwa einem Verdampfen der leichter flüchtigen salpetrigen Säure durch den Gasstrom zugeschrieben werden kann, ergiebt sich daraus, dass Kohlensäure eine Entfärbung der unreinen Untersalpetersäure nicht herbeiführte.

Das gleiche Verhalten zu Sauerstoff zeigt die blaue Flüssigkeit, welche Nyländer durch Erwärmen von arseniger Säure mit ge-

---

[1]) Ich hatte hier, wie bei allen meinen Versuchen, die Vorsicht gebraucht, die erste Einwirkung mit möglichst kleinen Quantitäten zu probiren, die Menge der gebildeten Substanz konnte bei Weitem noch nicht ein Gramm betragen, dennoch richtete dieselbe bei ihrer Explosion eine ganz unglaubliche Zerstörung an.

wöhnlicher Salpetersäure erhielt, und von der er vermuthete, dass sie mit der gewöhnlichen Untersalpetersäure isomer sei.

Ich glaube es somit als erwiesen betrachten zu dürfen, dass die Nylander'sche Flüssigkeit ein Gemenge von viel Untersalpetersäure und wenig salpetriger Säure ist. Die Resultate der Analysen stimmen allerdings leidlich mit der Zusammensetzung der Untersalpetersäure überein, doch wird sich auch bei ihm, so wie bei mir, der Stickstoffgehalt etwas zu hoch ergeben haben, während die Fehlerquellen der Methode ein Deficit an Stickstoff bedingen.

Es erklärt sich nun einfach auch die Thatsache, dass Nylander bei seinen Versuchen die Dampfdichte der Untersalpetersäure fand. Die salpetrige Säure, als leichter siedender Theil des Gemenges verdampfte zuerst, und der Versuch ergab die Dampfdichte des Restes der zurückbleibenden Untersalpetersäure.

Es ist auffallend, dass über die Siedetemperatur einer so lange bekannten und wohl studirten Substanz, wie die Untersalpetersäure, so abweichende Angaben existiren. Péligot fand sie bei 22°, Dulong bei 28°. — Der Grund dieser abweichenden Beobachtungen scheint in der schwierigen Reindarstellung der Untersalpetersäure zu liegen.

Ich erhielt bei den verschiedenen Darstellungen des Präparats aus salpetersaurem Blei immer ein grünlich gefärbtes Product, welches bei niederer Temperatur durch die ganze Masse erstarrte und constant bei 22° siedete. — Der hierbei zuerst übergehende Theil (etwa die Hälfte) war grün, der Rest von der Farbe der Untersalpetersäure, beide Theile krystallisirten gleich leicht und vollständig. Es ist denkbar, dass jenem Producte etwas salpetrige Säure beigemengt ist, welche durch fractionirte Destillation sich nicht entfernen lässt. — Da salpetrige Säure neben freiem Sauerstoff nicht bestehen kann, so ist es leicht, diese Verunreinigung zu beseitigen.

Um sicher zu sein, ein von salpetriger Säure ganz reines Präparat zu haben, behandelte ich den braunen Theil der bei 22° siedenden Untersalpetersäure mit Sauerstoff bei höherer Temperatur. — Der Siedepunkt der Flüssigkeit erhöhte sich hierdurch auf 25 bis 26° und möchte ich diese Temperatur als den wahren Siedepunkt der reinen Untersalpetersäure erachten.

Die Einwirkung der Schwefel-Sauerstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen auf einander ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.

De la Provostaye (Ann. Chem. Pharm. 118, 377) liess flüssige schweflige Säure und flüssige Untersalpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf einander einwirken, und erhielt dabei nach drei Tagen eine

krystallinische Masse, die, auf circa 200° erhitzt, der Formel NO_3 $2SO_3$ (a. F.) entsprach.

Bei Einwirkung von Untersalpetersäure auf Schwefelsäureanhydrid erhielt Weber (Journal für prakt. Chemie, 21, 401) einen Körper, dem er die Formel $NO_4 2SO_3$ (a. F.) giebt; derselbe zersetzt sich leicht und es bleibt die Verbindung von de la Provostaye zurück.

Letzteren Körper erhielten auch Rose und Brüning (Pogg. Ann. 47, 605), als sie Schwefelsäureanhydrid mit Stickoxyd behandelten.

Als ich schweflige Säure und dampfförmige Untersalpetersäure durch ein erhitztes Verbrennungsrohr leitete, setzte sich dicht hinter der Flamme ein gelbes Oel ab, welches an den kälteren Stellen zu einem weissen, krystallinischen Körper erstarrte. Dasselbe zersetzte sich mit Wasser unter Abgabe brauner Dämpfe, in der Lösung blieb Schwefelsäure, dieselbe wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt und hierbei folgende Zahlen gefunden:

I. 0,5172 Grm. Substanz gaben 1,0485 Grm. $BaSO_4$,
II. 0,4223 „ „ „ 0,8395 „ „

hieraus berechnet sich der Schwefelgehalt

I.	II.
27,7 Proc.	27,3 Proc.

Der Formel $NO_3 2SO_3$ $(O = 8)$ entspricht ein Schwefelgehalt von 27,3 Proc.; es unterliegt also wohl keinem Zweifel, dass der von mir erhaltene Körper die Rose'sche Verbindung ist.

Alle Forscher, die denselben bisher dargestellt haben, stimmen darin überein, dass ihm die Formel $NO_3 2SO_3$ (a. F.) zukomme, sie nehmen also an, dass salpetrige Säure als solche darin enthalten sei. Gegen diese Annahme spricht aber meiner Meinung nach die Zersetzung des Körpers mit Wasser in Schwefelsäure, salpetrige Säure und Stickoxyd.

Diese Zersetzung erklärt sich dagegen sehr einfach, wenn man die von Armstrong vorgeschlagene Formel $\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\} O \begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}$ annimmt.

Sie verläuft dann nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\} O \begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} + 2H_2O = 2\left(SO_2 \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) + NO_2 + NO$$

Die hierbei gebildete Untersalpetersäure zersetzt sich dann mit Wasser weiter in salpetrige Säure und Salpetersäure.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Vereinigung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure zu einem festen weissen Körper statt. — Leider wollte es mir nicht gelingen, grössere

Mengen davon darzustellen. — Mehrere Analysen, die ich mit allerdings sehr kleinen Quantitäten vornahm, ergaben, dass derselbe weniger Schwefel enthält, als die Rose'sche Verbindung, ich möchte es daher für wahrscheinlich halten, dass er nach der Formel $SO_2 \begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \end{cases}$ zusammengesetzt ist.

Kohlenoxydgas wird durch Untersalpetersäure zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure oxydirt, zum Theil verbindet es sich damit zu einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Aufbrausen zersetzt; auch hiervon erhielt ich nur sehr kleine Quantitäten, leider zu wenig, um die Eigenschaften des Products daran studiren zu können.

Bringt man flüssige Untersalpetersäure und Benzol zusammen, so färbt sich das Gemenge durch Reduction der Untersalpetersäure sofort grün.

In geschlossenen Gefässen ist nach Verlauf einiger Wochen, bei freiem Zutritt der Feuchtigkeit der Luft dagegen schon nach einigen Tagen, die Hauptmasse des Benzols in Nitrobenzol übergeführt, während sich an den Wänden des Gefässes eine ziemlich beträchtliche Menge farbloser gestreifter Nadeln ansetzt. Sehr viel rascher verläuft der Process im zugeschmolzenen Rohr beim Erhitzen auf circa 60°.

Jene Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure; es scheint demnach, dass die erste Einwirkung der Untersalpetersäure auf Benzol eine tief eingreifende ist, hierbei kann aus der Untersalpetersäure Salpetersäure entstehen, die dann nitrirend auf das unzersetzte Benzol wirkt. Dass die Untersalpetersäure als solche eine Nitrirung nicht bewirkt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Bildung des Nitrobenzol in geschlossenen Gefässen sehr langsam vor sich geht und im Verhältniss steht zur Bildung der Oxalsäure, während bei Zutritt der Feuchtigkeit der Luft, welche die Bildung von Salpetersäure bewirkt, rasch Nitrirung eintritt.

Setzt man zu dem Gemenge von Benzol und Untersalpetersäure concentrirte Schwefelsäure, so bräunt sich die Masse unter Wärmeentwickelung, und auf dem Boden des Gefässes sammelt sich ein krystallinisches Pulver. — Versetzt man nun, nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hat, mit Wasser, so entweicht ein Theil der Untersalpetersäure in dicken rothen Dämpfen, während die ganze Masse des Benzols in Nitrobenzol übergeht. — Hierbei scheint die Untersalpetersäure direct in das Benzol einzutreten; der Process verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + \begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \end{cases} + SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} = C_6H_5NO_2 + SO_2 \begin{cases} OH \\ NO_2 \end{cases} + H_2O$$

Die Krystalle, welche sich hierbei bilden, sind Bleikammerkrystalle, sie zerfallen mit Wasser unter Abgabe rother Dämpfe.

Zum Schluss möchte ich noch eine bequeme Methode zur Darstellung grösserer Quantitäten von Untersalpetersäure angeben.

Als ich im Beginn meiner Arbeit die Nylander'sche Flüssigkeit darstellte, machte ich die Beobachtung, dass man mit arseniger Säure und Salpetersäure von höherem specifischen Gewicht, als Nylander angewandt hat, ein an Untersalpetersäure reicheres Product erhält, als bei Anwendung verdünnter Salpetersäure.

Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. und arsenige Säure geben nur Untersalpetersäure, doch lassen sich auf diese Weise nicht grössere Quantitäten derselben darstellen, da sich die arsenige Säure sehr bald mit einer Schicht von Arsensäure überzieht, die in Salpetersäure von so hoher Concentration unlöslich ist.

Bei einem specifischen Gewicht der Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 verläuft der Oxydationsprocess sehr glatt und man erhält im Condensationsgefäss eine dunkelgrüne Flüssigkeit, ein Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure. — Durch fractionirte Destillation lässt sich die erstere nur sehr schwer entfernen, dagegen leicht und rasch, wenn man sie durch einen Strom von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Untersalpetersäure überführt; man erhält dann nach einmaliger Rectification eine Untersalpetersäure, welche für die meisten Zwecke rein genug ist. — Die arsenige Säure wendet man hierzu vortheilhaft in Stücken von Erbsengrösse an; zu ihrer Oxydation nahm ich rothe rauchende Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 specif. Gew. — Es wurden so in kurzer Zeit Quantitäten von circa 1 Pfd. Untersalpetersäure erhalten.

Die Resultate dieser Arbeit kurz zusammengefasst sind folgende:

Die Annahme Nylander's, dass bei Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. eine isomere Untersalpetersäure entstehe, ist unbegründet. — Es bildet sich hierbei, je nach Concentration der Salpetersäure entweder Untersalpetersäure oder ein Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure.

Untersalpetersäure und Stickoxyd vereinigen sich in höherer Temperatur zu salpetriger Säure, welche sich auf diese Weise chemisch rein darstellen lässt.

Untersalpetersäure und Chlor geben unter gleichen Umständen das Chlorid der Salpetersäure.

Das Salpetersäurebromid, auf dieselbe Weise dargestellt, konnte nicht rein erhalten werden, da das Product sich beim Sieden zersetzt.

Jod und Untersalpetersäure verbinden sich in höherer Temperatur nicht.

Cyan und Untersalpetersäure geben in der Hitze eine höchst explosive Verbindung, vielleicht das Cyanid der Salpetersäure.

In der Kälte findet die Vereinigung der Untersalpetersäure mit Chlor, Brom und Cyan nicht, oder nur in beschränktem Maasse statt.

Salpetrige Säure und Sauerstoff verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Untersalpetersäure.

Schweflige Säure und Kohlenoxydgas vereinigen sich mit Untersalpetersäure schon bei niederer Temperatur zu nicht weiter untersuchten Verbindungen.

Alle diese Thatsachen sprechen für die Annahme, dass das Molekül der flüssigen Untersalpetersäure $= \begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \end{cases}$, das der dampfförmigen oberhalb 100° dagegen NO_2 ist.

Auf Benzol wirkt Untersalpetersäure direct nicht nitrirend, aber bei Gegenwart von Schwefelsäure erfolgt die Bildung von Nitrobenzol leicht und vollständig.

LXIX.

Vorläufige Mittheilungen.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 4, S. 35; 1871.)

1) Neue Bildungsweisen von Kohlenwasserstoffen.

Von Fr. Pfankuch.

In einer kurzen Notiz[1]) habe ich bereits mitgetheilt, dass sich beim Erhitzen von Phenolkali und benzoësaurem Kali kohlensaures Kali und Diphenyl bilden. Ich habe in analoger Weise Phenolkali mit essigsaurem Kali der trocknen Destillation unterworfen und so vorwiegend Toluol erhalten, leider bis jetzt nicht in solchen Mengen, dass sich die Darstellung des Toluols auf diesem Wege empfiehlt. Dieser Kohlenwasserstoff konnte durch wiederholte fractionirte Destillation von den mit ihm entstandenen meist höher siedenden und zum Theile krystallinischen Producten, welche ich noch genauer untersuchen will, getrennt werden; er zeigt dann die Zusammensetzung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 1, 451.

und bekannten Eigenschaften des methylirten Benzols. Ebenso habe ich Aethyloxydkali mit benzoësaurem Salze behandelt und Aethylbenzol gewonnen. Auch hier wurde die Ausbeute durch die zu stark eintretende Verkohlung beeinträchtigt. Am besten konnte ich der letzteren dadurch vorbeugen, dass ich Bimsstein oder feinen Sand mit den möglichst trocknen Salzen verrieb und von diesen nicht sowohl äquivalente Mengen, als vielmehr jedesmal einen Ueberschuss von dem Salze der Säure nahm.

Von den mannigfachen weiteren Versuchen, die ich bis jetzt angestellt habe, sei hier besonders eines Erwähnung gethan. Erhitzt man Phenolkali mit bernsteinsaurem Kali, so lässt sich aus den übergehenden Producten mittelst Natronlauge ein Oel abscheiden, welches, der Destillation unterworfen, sich zum Theil als Toluol erweist, zum anderen Theile Neigung zur Krystallisation hat und durch einen höchst angenehmen Geruch ausgezeichnet ist.

Die bis dahin angestellten Versuche haben noch keinen Aufschluss über die Constitution dieser letzteren Verbindung gegeben, deren Auftreten vorzugsweise an die Einhaltung einer bestimmten Temperatur gebunden ist.

Oxalsaures Salz und Phenolkali geben Diphenyl, welches in diesem Falle mittelst Natronlauge vom anhaftenden Phenol befreit und in wenig heissem Alkohol gelöst zu werden braucht, um durch Wasser in reinem Zustande abgeschieden zu werden. Im Augenblicke bin ich darüber aus, die Eigenschaften des Mononitrodiphenyls, erhalten aus Phenolkali und nitrobenzoësaurem Kali, zu studiren.

Inzwischen habe ich auch die Einwirkung von Schwefel zunächst auf Salze organischer Säuren untersucht. Die mit gesteigerter Temperatur zunehmende Verwandtschaft dieses Elementes zum Sauerstoff liess mich vermuthen, dass man mittelst seiner den gedachten Säuren allen Sauerstoff entziehen und schwefelsaure Salze einerseits und Kohlenwasserstoffe andererseits erhalten möchte. Meine Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt. Erhitzt man — es empfiehlt sich, die Barytsalze zu nehmen — z. B. trocknen benzoësauren Baryt mit Schwefel, so erhält man ausser dem unvermeidlichen Benzol reichliche Mengen leicht krystallisirender Substanzen, welche sich durch den Geruch und unter dem Mikroskop als ein Gemenge von wesentlich zwei verschiedenen Körpern erweisen.

Die Hauptmasse besteht aus Tolan, $C_{14}H_{10}$, welchem Schwefeltolan, zu dessen Bildung der stets im Ueberschuss angewandte Schwefel Veranlassung giebt, beigemengt ist.

Um aus diesem Gemenge reines Tolan darzustellen, destillirt man entweder über fein zertheiltem Blei — am besten wird hierzu

das Blei mittelst Zink aus Bleizucker gefällt, noch feucht mit Bimsstein oder feinem Sande verrieben und unter Abschluss aller Luft getrocknet — oder man erhitzt die ätherische Lösung der genannten Körper in zugeschmolzenen Röhren mit Blei oder auch mit Kupfer.

Ist es durch wiederholte Operationen gelungen, die letzten Spuren von Schwefel zu entfernen, so unterwirft man das Product der fractionirten Destillation. Der in der Vorlage erstarrende Theil erweist sich, nach dem Trocknen auf Gypsplatten und Umkrystallisiren aus Aether, als reines Tolan. Analyse und Schmelzpunkt stimmen genau mit den überlieferten Angaben. Die Zersetzung findet ihren symbolischen Ausdruck in der Gleichung

$$(C_6H_5COO)_2Ba + S = (SO_2)O_2Ba + (C_7H_5)_2$$

Ich werde in Kurzem auch die Producte der Einwirkung von Schwefel auf die Salze anderer Säuren, auch der zweibasischen, beschreiben.

Die Trennung der durch die Zersetzung von essigsaurem Baryt und Schwefel gewonnenen Verbindungen ist nicht so leicht, wie die der vorhin erwähnten. Doch kann ich mit Gewissheit behaupten, den Kohlenwasserstoff C_4H_6 rein abgeschieden zu haben.

---

2. Ueber Sulfo- und Cyanoform.

Von Demselben.

Ich habe Schwefel auf Jodoform einwirken lassen und zwar in zugeschmolzenem Rohre bei einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Schwefels nicht überstieg, weil sonst die Zersetzung zu weit geht und weil durch Ansammlung von zu viel Gas die Röhren leicht springen. Behandelt man den rothbraunen, geschmolzenen Inhalt der Röhre, nachdem man ihn zerrieben, einige Zeit mit kochendem Wasser, zu welchem man etwas kohlensaures Natron oder verdünnte Natronlauge zugesetzt hat, und darauf zur Wegschaffung des unzersetzt gebliebenen Jodoforms wiederholt mit Aether, so behält man eine wenig gelb gefärbte feste Masse, welche in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist, und durch Verdunsten desselben in den schönsten Krystallen erhalten werden kann. Der etwa noch beigemengte Schwefel löst sich ebenfalls in dem Schwefelkohlenstoff auf, scheidet sich dann aber zuletzt aus, so dass man ihn auf diesem Wege leicht von der neuen Verbindung trennen kann. Eine Schwe-

felbestimmung, welche von letzterer ausgeführt wurde, lässt auf die Zusammensetzung

$$C_2H_2S_3$$

schliessen.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass ich früher bei mannigfachen Versuchen, Cyanoform aus Jodoform und Cyanquecksilber darzustellen (durch Erhitzen entsprechender Mengen in zugeschmolzenem Rohre unter Zuhülfenahme von Alkohol), eine Verbindung erhalten habe, welche als ein Doppelsalz von Cyanoform mit Jodquecksilber anzusehen ist. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel

$$[CH(CN)_3]_2\,[HgJ_2]_3$$

genau übereinstimmen. Man gewinnt den Körper in prächtigen seideglänzenden, am Licht sich etwas gelb färbenden Nadeln, aus denen schon Wasser den grössten Theil des Jodquecksilbers abscheidet. Ueber die aus diesem Salze dargestellten anderen Verbindungen, beispielsweise über die schön krystallisirende Ammoniumverbindung, sowie über die Versuche, aus diesen zur Methintricarbonsäure zu gelangen, werde ich bald ausführlichere Mittheilungen machen. Cyanoform nach Fairley's[1]) Angabe aus Cyankalium und Chloroform darzustellen, ist mir zwar gelungen, doch erhielt ich immer nur kleine Mengen.

3. Ueber Schwefeläthyle.

Von M. Müller.

Die Verbindungen des Aethyls mit dem Schwefel zeigen gegen freien Schwefel, wenn man sie damit in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade erhitzt, ein bemerkenswerthes verschiedenes Verhalten.

Wird Mercaptan und Schwefel, in dem Verhältniss von 2 Molekülen Mercaptan zu 1 Atom Schwefel, in einer Röhre eingeschmolzen und 6 Stunden lang auf 150° erhitzt; so erfährt es eine Umsetzung, welche durch folgende Gleichung versinnlicht werden kann:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + H_2S$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 371

Das Selen verhält sich abweichend. Mit Mercaptan eingeschmolzen und erhitzt liefert es nicht Selenwasserstoff, sondern lässt das Mercaptan unverändert.

Einfachschwefeläthyl ist selbst durch viertägiges Erhitzen mit Schwefel nicht zu zwingen, letzteren aufzunehmen. Etwaige Spuren von Mercaptan, wovon ja das Schwefeläthyl so schwer gänzlich zu befreien ist, zeigen sich beim Oeffnen der Röhre stets durch einen schwachen Druck, von Schwefelwasserstoff herrührend, an.

Destillirt man den Inhalt der Röhre vorsichtig aus dem Wasserbade, so geht in die Vorlage chemisch reines Einfachschwefeläthyl über. Ich habe mir auf diesem Wege, wo es sich darum handelte, absolut reines Schwefeläthyl zu haben, dieses mit Erfolg dargestellt.

Zweifachschwefeläthyl mit Schwefel erhitzt, liefert ein gelblich gefärbtes Oel, welches nicht ohne Zersetzung zu destilliren ist.

Wenn man dagegen langsam mit Wasserdämpfen destillirt, so geht in die Vorlage ein gelbes Oel, welches schwerer als Wasser ist, über. Der Analyse nach ist dasselbe Dreifachschwefeläthyl.

Ich habe mich mit diesem Körper, welcher bis heute so gut wie noch nicht bekannt war, vielfach beschäftigt, bin aber bis jetzt zu dem vorgesetzten Ziele — Ersetzung des dritten Schwefels durch andere Elemente — noch nicht gelangt.

Um das Dreifachschwefeläthyl rein darzustellen, bediene ich mich des folgenden Verfahrens: Schwefelleber und ätherschwefelsaures Kali werden unter öfterem Wasserzusatz so lange aus einer Retorte destillirt, bis keine Oeltropfen mehr übergehen. Das erhaltene, gelblich gefärbte Oel, bestehend aus einem Gemenge von Zweifach- und Dreifachschwefeläthyl, wird mit Schwefel in Röhren eingeschlossen und einige Stunden auf 150° erhitzt. Wird daraus der Röhreninhalt in eine Retorte entleert, und vorsichtig mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, so geht in die Vorlage ein gelbes, schweres Oel über, welches als reines Dreifachschwefeläthyl angesehen werden darf.

Von vorzüglicher Reinheit kann man dasselbe erhalten, wenn man nicht mit Wasser, sondern mit Alkohol destillirt, und das Destillat mit Wasser mischt. Für sich lässt es sich nicht destilliren, ohne eine ziemlich bedeutende Zersetzung zu erleiden; auch im luftleeren Raume ist es nicht unzersetzt flüchtig.

Schüttelt man es mit metallischem Quecksilber, so lässt sich das dritte Atom langsam fortnehmen, ebenso, wenn man die Verbindung mit Kupferdrehspähnen in eine Röhre einschmilzt und auf 150° einen Tag lang erhitzt.

Oxydirt man das in Wasser suspendirte Dreifachschwefeläthyl vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, so erhält man genau das dritte Schwefelatom als Schwefelsäure, während zu gleicher Zeit 2 Moleküle Aethylsulfonsäure entstehen. Zur Darstellung äthylsulfonsaurer Salze kann deshalb geradezu das durch Destillation von Schwefelleber und ätherschwefelsaurem Kali erhaltene Gemenge von Zweifach- und Dreifachschwefeläthyl mit Vortheil verwandt werden.

Durch wässerige Kalilauge lässt sich der dritte Schwefel durch sehr langes Schütteln vollständig fortnehmen. Alkoholische Kalilauge scheint anders einzuwirken.

Cyankalium giebt beim Erhitzen damit Rhodankalium und Zweifachschwefeläthyl.

Viele Metallsalze wirken unter Abscheidung von Schwefelmetall auf das Dreifachschwefeläthyl ein. Silberoxyd erzeugt damit unter Abscheidung von Schwefelsilber und metallischem Silber Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure.

Das essigsaure Silberoxyd wirkt in gleicher Weise ein — die Essigsäure wird dabei in Freiheit gesetzt.

Man könnte hiernach geneigt sein, zu glauben, dass das dritte Schwefelatom in Dreifachschwefeläthyl überhaupt ungemein lose gebunden sei, das ist jedoch nicht unter allen Umständen der Fall. Mercaptan und Dreifachschwefeläthyl müssten in dieser Voraussetzung Zweifachschwefeläthyl und Schwefelwasserstoff geben, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_3 + 2 \left.\begin{matrix} C_2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} S = 2 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + H_2S$$

Aber selbst dreitägiges Erhitzen auf 150° ist nicht im Stande, diese Umsetzung zu Wege zu bringen.

---

4. Ueber die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase.

Von Ernst v. Meyer.

Da die Frage, ob und welche Gase die Steinkohlen eingeschlossen enthalten, bis jetzt, wie es scheint, noch nicht experimentell behandelt worden ist, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe damit begonnen, Zwickauer Kohlen in dieser Richtung zu prüfen.

Nussgrosse Stücke einer solchen harten dichten Kohle wurden in einen mit frisch ausgekochtem heissen Wasser gefüllten Kolben eingetragen, darauf in den Hals desselben ein Gummistopfen eingesetzt, welcher das untere Ende einer offenen Glasröhre umschloss, deren anderes Ende mittelst eines zweiten Gummistopfens in den unteren verengten Theil einer oben offenen ebenfalls mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schale mündete.

Nachdem das die Kohlen umgebende Wasser in dem Kolben einige Zeit im Sieden erhalten war, um die mechanisch adhärirende Luft zum grössten Theil zu entfernen, wurde das aus den Kohlen fortwährend sich entwickelnde Gas in einer mit luftfreiem Wasser gefüllten Glasröhre, die in dem oberen Wasserreservoir des Apparates umgestürzt war, aufgefangen und nach Bunsen's Methode analysirt.

Ich gebe hier die procentischen Resultate zweier Portionen des aufgesammelten Gases.

I.

16,9	Kohlensäure.
20,4	Grubengas.
53,3	Stickgas.
1,7	Sauerstoff.
7,7	Schwere Kohlenwasserstoffe, durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar.
100,0	

II.

22,4	Kohlensäure.
22,3	Grubengas.
48,0	Stickgas.
4,1	Sauerstoff.
3,2	Schwere Kohlenwasserstoffe, durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar.
100,0	

Bemerkenswerth ist die grosse Menge Stickgas und der geringe Gehalt an Sauerstoff. Die untersuchte Kohle war in einem Keller mehrere Monate mit Luft in Berührung gewesen. Der Sauerstoff der absorbirten Luft ist augenscheinlich grösstentheils zur Oxydation der Kohle und Kohlensäurebildung verbraucht.

Bemerkenswerth ist ferner der Gehalt der Kohle an schweren Kohlenwasserstoffen, welche meines Wissens bis jetzt in Steinkohlen noch nicht nachgewiesen sind.

Es wäre denkbar, wenngleich nicht wahrscheinlich, dass diese schweren Kohlenwasserstoffe sich erst während des Erhitzens der Kohle unter Wasser bei 100° gebildet haben. Ich bin eben dabei,

durch Ausziehen der Gase bei gewöhnlicher Temperatur mittelst einer Quecksilberluftpumpe zu prüfen, ob dieselbe Kohle, welche beim Erhitzen unter Wasser jene durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffe ausgiebt, dieselben auch bei gewöhnlicher Temperatur liefert.

Ueberhaupt gedenke ich die begonnene Untersuchung auf verschiedene Steinkohlensorten auszudehnen, und hoffe die Ergebnisse bald ausführlich mittheilen zu können.

---

5. Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Chinaalkaloïde.

Von W. Zorn.

Wird schwefelsaures Cinchonin mit concentrirter Salzsäure in Röhren eingeschmolzen und mehrere Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen der Röhren kein Druck; der Inhalt liefert beim Verdampfen Krystalle, die zwar dem schwefelsauren Cinchonin sehr ähnlich sind, die sich aber durch ihre Unlöslichkeit in Säuren davon wesentlich unterscheiden.

Die Lösung derselben reagirt stark sauer und zeigt keine Fluorescenz mehr. Nach einmaligem Umkrystallisiren enthalten die Krystalle keine Spur von Schwefelsäure und sind so leicht rein zu erhalten.

Sie besitzen kein Krystallwasser. Je eine Chlorbestimmung auf trocknem und auf nassem Wege ergab, dass sie drei Atome Chlor enthalten, von denen zwei leicht und vollständig durch salpetersaures Silber als Chlorsilber austreten, während das dritte, fester gebunden, wahrscheinlich einen Bestandtheil des Radicals ausmacht.

Die Mutterlauge jener Krystalle gab beim Eindampfen Krystalle von anderem Aussehen, auch sie enthalten keine Schwefelsäure mehr, doch sind sie nur schwer von den beigemengten erstgenannten Krystallen vollständig zu trennen.

Behandelt man die Lösung beider Krystallisationen mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach Entfernung des Zinns durch Fällen mit Ammoniak eine Basis, die sich leicht in Alkohol löst und gut daraus krystallisirt.

Behandelt man auf eben dieselbe Weise schwefelsaures Chinin, so erhält man auch schwefelsäurefreie Krystalle, die aber viel leichter löslich sind, als die aus Cinchonin erhaltenen. Ihre stark sauer

reagirende Lösung zeigte keine Fluorescenz mehr und giebt mit Chlorwasser und Ammoniak nur eine sehr schwache grüne Färbung, dagegen einen starken gelblichen Niederschlag.

Mit Ferrocyankalium giebt die Lösung einen gelben Niederschlag, der sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels, wohl aber in der Siedehitze auflöst.

Durch Ammoniak wird die Basis gefällt, sie löst sich leicht in Aether, ebenso löst sie sich im Ueberschuss von Ammoniak, auch in kochendem Wasser.

Sie zeigt also in ihrem Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak, so wie gegen Ferrocyankalium die Eigenschaften des Cinchonins, ihre Löslichkeit in Aether hat sie mit dem Chinin gemein, durch ihre Löslichkeit in Ammoniak und in kochendem Wasser unterscheidet sie sich deutlich von beiden. —

Behandelt man schwefelsaures Cinchonin auf dieselbe Weise mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so findet sich in den Röhren, worin, wie sich beim Oeffnen der Röhre zeigt, ebenfalls kein Druck vorhanden ist, eine grosse Menge einer schwarzen harzartigen Masse ausgeschieden, darüber steht eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt Schwefel ausscheidet und beim Erhitzen Oeltropfen liefert, welche penetrant nach einer geschwefelten Base riechen. Beim Destilliren mit Wasser geht nur wenig davon über, doch besitzt das Destillat sehr stark den Geruch des Oels.

Der schwarze Rückstand in den Röhren löst sich vollständig in Alkohol und lässt sich durch Natronlauge ganz vom Jod befreien. Die Basis bleibt hierbei ungelöst zurück. Man kann sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen und ähnlicher Zersetzungsverhältnisse beschäftigt, und hoffe bald ausführlichere Mittheilungen darüber zu machen.

---

6. Producte der Elektrolyse des essigsauren Kalis.

Von Dr. Th. Kempf und H. Kolbe.

Vor 22 Jahren hat der eine von uns gezeigt[1]), dass die Essigsäure bei der Elektrolyse der concentrirten Lösung ihres Kalisalzes als Hauptzersetzungsproducte Kohlensäure und Methylgas liefert.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **69**, 279.

und dass ausserdem eine geringe Menge eines ätherisch riechenden Gases auftritt, welches für Methyloxyd gehalten wurde.

Wir haben jene Versuche gegenwärtig wieder aufgenommen, theils um das Methyl genauer zu prüfen, theils um die demselben beigemengten flüchtigen riechenden Producte zu studiren. Die elektrolytische Zersetzung geschah durch sechs kräftige Bunsen'sche Elemente und mittelst zweier Platinbleche als Elektroden in zwei gesonderten Zellen. Das am + Pol sich ansammelnde Gas wurde zuerst durch Chlorcalcium getrocknet, dann durch eine mit Kältemischung umgebene Röhre, hierauf durch Kalilauge und zuletzt durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kaliapparat geleitet.

In der kalt gehaltenen Röhre condensirte sich eine flüchtige Flüssigkeit von nicht constanter Siedetemperatur; dieselbe erwies sich als ein Gemisch von essigsaurem, ameisensaurem und kohlensaurem Methyloxyd.

Wir haben ferner gefunden, dass dem Methyl noch Aethylen beigemischt ist, welches durch Oxydation daraus entstanden sein kann:

$$\underbrace{CH_3\,CH_3}_{\text{Dimethyl}} + O = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C}_{\text{Aethylen}} + H_2O$$

und von welchem ein nicht unbeträchtlicher Theil unabsorbirt durch die Schwefelsäure hindurchgeht, so dass es uns gelang, aus diesem unabsorbirt gebliebenen Theil mittelst Brom nach und nach reichlich Aethylenbromid darzustellen.

Die Schwefelsäure färbte sich im Verlauf des Durchgangs der Gasblasen immer dunkler, und enthielt dann eine organische Schwefelsäure beigemischt, die wir als Isäthionsäure glauben ansprechen zu dürfen. Wir sind mit ihrer Untersuchung eben noch beschäftigt. Wenn das Dimethyl von der Schwefelsäure in reichlicherer Menge von der Schwefelsäure absorbirt würde, als es nach unseren Versuchen geschieht, so würde sich leicht auch Aethylsulfonsäure, $C_2H_5SO_2OH$, haben bilden können. Wir werden immerhin auf diese unser besonderes Augenmerk richten.

Wir haben noch das durch Abkühlung, Kalilauge und Schwefelsäure möglichst gereinigte Methylgas durch Inductionsfunken zerlegt, und beobachtet, dass dasselbe dabei unter reichlicher Ausscheidung von Kohle sein Volumen verdreifacht. Das gebildete Wasserstoffgas brannte hernach beim Anzünden immer noch mit deutlich leuchtender Flamme, vielleicht von kleinen Mengen gleichzeitig gebildetem Acetylengas herrührend.

7. Ueber die Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylenkupfer.

Von E. Carstanjen und A. Schertel.

In der Absicht, im Sinne der Gleichung $C_2H_4J_2 + C_4H_2Cu = CuJ_2 + C_6H_6$ einen, dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff C_6H_6 zu erhalten, haben wir es unternommen, die Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylenkupfer zu studiren.

In Aether suspendirtes Acetylenkupfer wurde mit einem kleinen Ueberschuss von Aethylenjodür in zugeschmolzenen Glasröhren auf 85 bis 95° erhitzt, eine Temperatur, bei welcher das Aethylenjodür für sich in Jod und Aethylen hätte zerfallen müssen. Nach 5 bis 6 stündigem Erhitzen scheint die Einwirkung beendigt zu sein, die rothe Farbe des Acetylenkupfers ist verschwunden, und es zeigt sich im Rohr eine graugrüne Masse von ausgeschiedenem Jodkupfer neben einer wasserhellen Flüssigkeit. War viel überschüssiges Aethylenjodür angewandt, so ist die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt. Beim Aufblasen der Röhren wurde meist ein bedeutender Druck bemerklich, es entwichen grössere Mengen eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases. Die von dem Jodkupfer getrennte ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers sofort einen in sehr schönen concentrisch gruppirten breiten Prismen krystallisirenden Körper, welcher sich aus heisser alkoholischer Lösung in hellgelben stark glänzenden Prismen wieder absetzt. Der neue Körper zeigt eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit, beim raschen Erhitzen verflüchtigt er sich in Gestalt weisser Dämpfe, ohne vorher zu schmelzen, und ohne die geringste Zersetzung. Ein Gemisch concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure scheint in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, letztere löst ihn erst beim Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit Kalk erhitzt erweist er sich jodhaltig und gleichzeitig tritt ein äusserst intensiver, lauchartiger Geruch auf, sehr verschieden von Acetylen.

Eine demnächst auszuführende Analyse der sehr gut charakterisirten Verbindung wird hoffentlich Aufschluss darüber geben, ob etwa der Sauerstoffgehalt des Acetylenkupfers an der Reaction Theil genommen hat, wir werden in diesem Falle das Allylensilber C_3H_3Ag, welches nach Liebermann sicher sauerstofffrei ist, der Einwirkung des Aethylenjodürs unterwerfen.

8. Versuche zur Darstellung eines Kohlenoxycyanürs, $CO(CN)_2$.

Von Denselben.

Um die dem Phosgen entsprechende Cyanverbindung des Kohlenoxyds darzustellen, haben wir bis jetzt folgende Versuche gemacht.

1) Beim Erhitzen von Cyanquecksilber in einem Strome von Kohlenoxyd und Durchleiten des Gasgemenges durch abgekühlte U-Röhren entsteht kein Cyankohlenoxyd.

2) Kohlenoxyd lässt sich auch im directen Sonnenlicht nicht mit Cyan vereinigen.

Wir beabsichtigen jetzt Cyansilber mit flüssigem Phosgen einzuschliessen, und hoffen so die interessante Verbindung $CO(CN)_2$ zu erhalten.

---

9. Oxydation der α Naphtylcarbonsäure, $C_{10}H_7.COOH$.

Von Denselben.

Nach der Erlenmeyer-Gräbe'schen Theorie über die Constitution des Naphtalins muss die Carbonsäure desselben bei der Oxydation eine dreibasische Säure liefern, vorausgesetzt, dass der Benzolring, welcher die Carboxylgruppe enthält, bei der Oxydation intact bleibt; im anderen Falle wird natürlich, wie aus Naphtalin selbst, Phtalsäure entstehen. Nun sind die drei, nach der Kekulé'schen Theorie möglichen, Benzoltricarbonsäuren sämmtlich bekannt, und von einer derselben, der Trimesinsäure, auch die Constitution durch Fittig aufgeklärt resp. die Stellung der Carboxyle 1:3:5 bewiesen. Die beiden anderen Tricarbonsäuren, Baeyer's Trimellithsäure und Hemimellithsäure, müssen jede zwei benachbarte Carboxylgruppen enthalten, also eventuell aus Naphtalinderivaten darstellbar sein.

Wir haben zunächst die nach dem Verfahren von Merz und Weith dargestellte α Naphtylcarbonsäure der Oxydation unterworfen, und zwar durch ein Mittel, welches für Naphtalinderivate sehr empfehlenswerth scheint, nämlich durch übermangansaures Kalium. Krystallisirtes übermangansaures Kalium (3 Theile) wurde mit

Naphtoësäure (1 Theil) in einen Kolben gebracht und mit Wasser zu einem dünnen Brei geschüttelt. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur von selbst, und man muss zu starker Temperaturerhöhung durch Eintauchen in kaltes Wasser vorbeugen. Nach Beendigung der Reaction wird die wasserhelle, alkalische Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich nur wenig einer in Wasser sehr schwer löslichen Säure ab; ob dieselbe unveränderte Naphtylcarbonsäure ist, wollen wir noch nicht mit Sicherheit entscheiden, die abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 156° ziemlich constant, während unsere Naphtylcarbonsäure den richtigen Schmelzpunkt 139 bis 140° hatte. Die salzsaure Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine erhebliche Menge eines nicht krystallisirenden sehr sauren Syrups, welcher in Wasser gelöst mit essigsaurem Blei einen sehr voluminösen Niederschlag gab. Nach Zersetzung desselben durch H_2S und Eindampfen erhielten wir eine in Wasser leicht lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Säure, welche ein ebenfalls leicht lösliches Kaliumsalz, dagegen ein fast unlösliches, flockiges Baryumsalz und Bleisalz liefert. Wir hoffen bald Näheres über diese Säure, sowie über die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtoësäure, welche anderer Natur, vielleicht Nitrosäuren zu sein scheinen, mittheilen zu können.

---

10. Synthesen durch nascirende Ameisensäure.

Von Denselben.

Wir haben es unternommen, festzustellen, ob Ameisensäure im Augenblick des Entstehens sich zu zweiatomigen Radicalen hinzuaddiren kann, ob sich also beispielsweise aus Aethylen, durch nascirende Ameisensäure, Propionsäure bildet im Sinne der Gleichung $C_2H_4 + H.COOH — C_2H_5.COOH$. Ein rascher Strom von Aethylen wurde durch ein kochendes Gemisch von 25 Grm. KCy, 50 Grm. KHO und 250 Thln. H_2O geleitet, und das entweichende Gas zur Prüfung auf Aethylamin von Salzsäure absorbirt. Es wird viel Aethylen verbraucht und nur wenige Gasblasen gehen unabsorbirt durch die Salzsäure. Nach dem Eindampfen der vorgelegten Salzsäure und Extrahiren mit absolutem Alkohol erhielten wir mit $PtCl_4$ ein Salz, welches 41 Proc. Pt hinterliess. Salzsaures Aethylaminplatinchlorid verlangt 39,7 Proc., Platinsalmiak 44,4 Proc.

Der Retorteninhalt wurde mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt; die Ameisensäure ist aus dem Destillat nur schwierig zu entfernen. Der grösste Theil derselben wurde als ziemlich schwer lösliches Bleisalz abgeschieden, die Mutterlauge nochmals mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd zur Zerstörung des letzten Restes der Ameisensäure gekocht, und nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Wir erhielten immer sehr kleine Mengen der charakteristischen Nadeln des propionsauren Silbers, bis jetzt noch nicht in zur Analyse hinreichender Menge.

Aethylen wurde ferner durch eine auf 110 bis 120⁰ erhaltene Mischung von Glycerin und Oxalsäure geleitet. Nach dem Destilliren mit Wasser und Behandeln des Destillates wie oben erhielten wir ebenfalls kleine Mengen desselben in Nadeln krystallisirenden Silbersalzes.

Die Versuche werden fortgesetzt und auf nascirende Ameisensäure aus Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure ausgedehnt werden; wir haben ferner bereits den Versuch gemacht, nascirendes Aethylen auf Ameisensäure wirken zu lassen.

Es soll auch constatirt werden, ob ungesättigte Säuren, wie Fumar-, Malein-, Itaconsäure etc. im Stande sind, H.COOH zu binden.

---

11. Ueber Chlor- und Cyanacetone.

Von L. Glutz und E. Fischer.

In neuester Zeit sind einige kurze Mittheilungen[1]) über Chlor- und Cyanabkömmlinge des Acetons veröffentlicht worden, welche darauf schliessen lassen, dass diese noch sehr wenig untersuchten Acetonderivate nunmehr den Gegenstand eingehender Untersuchungen abgeben werden. Der Eine[2]) von uns hat schon im vorigen Jahr eine Mittheilung über denselben Gegenstand publicirt.

Wir haben seither gemeinsam die Arbeit fortgeführt, und beeilen uns, die bis jetzt gewonnenen Resultate wiederum einer vor-

[1]) C. Bender. Ueber Acetonsulfosäure und Cyanaceton, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 517. — F. Urech. Ueber Diacetoncyanhydrin daselbst 4, 527. — Markownikow. Dichloraceton aus Dichlorhydrin daselbst 4, 562. — Kriwaksin. Monochloraceton daselbst 4, 563.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 1, 141.

läufigen Mittheilung anzuvertrauen, indem es uns noch nicht möglich ist, ausführlicher über die begonnenen Untersuchungen zu berichten.

Wenn man in reines trocknes Aceton Chlor einleitet, so entsteht bei unvollständiger Chlorirung als Hauptproduct Monochloraceton ($CH_2ClCOCH_3$). Es ist eine bei 119 bis 120° siedende, arg stechende und ätzende Flüssigkeit.

Mit dem elektrolytisch dargestellten Monochloraceton ist das monochlorirte Aceton seinem chemischen Verhalten nach identisch. Die mit neutralem Kaliumsulfit daraus entstehende Sulfosäure wird im hiesigen Laboratorium von J. Borgstede untersucht und es ist anzunehmen, dass dieselbe mit derjenigen von C. Bender[1]) aus Dichloraceton dargestellten identisch ist.

Mit Jodkalium setzt sich das Monochloraceton in Monojodaceton um. Es ist eine schwere ölige nicht destillirbare Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen gallertartig erstarrt.

Das zweite Reactionsproduct des Chlors auf Aceton ist Dichloraceton. Man verfährt am besten nach der von Fittig angegebenen Methode, indem man das zuletzt im Wasserbade erhitzte Aceton bis zur Sättigung chlorirt. Der merkwürdig niedrig liegende Siedepunkt des Dichloracetons 119 bis 120°, welcher mit demjenigen des Monochloracetons beinahe zusammenfällt, ist ein interessantes Factum. Die Angabe von Kriwaksin, dass das nach Fittig dargestellte chlorirte Aceton kein Di- sondern Monochloraceton sei, können wir nicht bestätigen. Auch ein Gemisch beider Chloride ist es nicht, denn wir haben neben dem Dichloraceton kein Monochloraceton auffinden können.

Charakteristisch für das Dichloraceton ist sein Verhalten gegen Cyankalium. Beim Zusammenbringen einer wässerigen Lösung des Cyansalzes mit dem Chloraceton entsteht sofort eine feste, compacte Masse, eine Substanz, die, aus Wasser umkrystallisirt, in weissen Krystallbüscheln anschiesst.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Dichloraceton von dem Monochloraceton; letzteres giebt mit Cyankalium eine ölige braune Flüssigkeit, welche oft erst nach tagelangem Stehen zu dem festen, von dem einen von uns schon früher erwähnten Monocyanaceton erstarrt.

Mulder[2]) hat dieselbe Cyanverbindung des Dichloracetons schon früher dargestellt, er giebt ihr die Formel: ($C_9H_{12}Cl_6O_3NH_4HCN$). Unsere Analysen führten uns zu der einfacheren Formel: ($C_7H_9Cl_4O_2N$). Die Entstehungsweise der Verbindung und ihre nahen Beziehungen

[1]) Zeitsch. Chem. [2] 6, 162. — [2]) Daselbst [2] 4, 51.

zu einem anderen erst in neuerer Zeit dargestellten Acetonabkömmling spricht für die von uns aufgefundene Zusammensetzung, wie wir das weiter unten zeigen werden.

Der Theorie nach müssen zwei isomere Dichloracetone existiren:

$$CHCl_2COCH_3 \qquad CH_2ClCOCH_2Cl$$

Es scheint nun bei der Chlorirung des Acetons vorzugsweise das unsymmetrische Dichloraceton $CHCl_2COCH_3$ zu entstehen; ob das höher siedende, symmetrisch zusammengesetzte Dichloraceton $CH_2ClCOCH_2Cl$ ebenfalls unter den Umsetzungsproducten sich befindet, können wir jetzt mit Gewissheit nicht angeben. Die von 120 bis 170° siedenden Producte sind ein Gemenge sehr verschiedener Körper. Neben den höher chlorirten Acetonen werden sich auch Chlorsubstitutionsproducte condensirter Acetone befinden. Fractionirte Destillationen lieferten keine reine Substanzen.

Ein Versuch, die Ausbeute an Dichloraceton dadurch zu vergrössern, dass wir mit Wasser gemengtes Aceton der Chlorirung unterwarfen, hatte das entgegengesetzte Resultat zur Folge. Die erhaltene Flüssigkeitsmasse siedete zum grössten Theil von 130 bis 190°, von denen die höher siedenden Theile mit Wasser krystallisirbare Verbindungen lieferten.

Von dem symmetrisch constituirten bei 174° siedenden Dichlorhydrin $CH_2ClCHOHCH_2Cl$ ausgehend, haben wir das symmetrisch zusammengesetzte Dichloraceton $CH_2ClCOCH_2Cl$ dargestellt.

Das Dichlorhydrin liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure das um zwei Wasserstoffatome ärmere Aceton in reichlichem Maasse. Die Ausbeute ist 50 bis 60 Proc. der berechneten.

Wir bemerken noch, dass übermangansaures Kali unter Abspaltung des Chlors ganz anders auf Dichlorhydrin einwirkt.

Das Dichloraceton aus Dichlorhydrin siedet bei 170 bis 171°, also 50° höher als sein Isomeres. Es besitzt einen stechenden Geruch, und bewirkt, auf die Haut gebracht, heftige Entzündung. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron giebt es sofort eine gut krystallisirende Verbindung. Es ist schwerer als Wasser und löst sich in beträchtlichem Maasse darin auf.

Mit Jodkalium entsteht daraus eine ausnehmend leicht und schön krystallisirende Verbindung; mit Rhodankalium eine Rhodanverbindung, welche ebenfalls gut krystallisirt.

Mit einer wässerigen Cyankaliumlösung entsteht aus dem Dichloraceton keine feste krystallisirende Verbindung, sondern eine braune schmierige Flüssigkeit, die allmählich schwarze Farbe an-

nimmt. Weit günstiger verläuft der Process, wenn zu festem zerriebenen Cyankalium eine ätherische Lösung des Dichloracetons gebracht wird. Nach wenigen Minuten enthält der Aether das Umwandlungsproduct, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde.

Der Körper enthält Chlor und hat dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanverbindung des isomeren Dichloracetons, nämlich: ($C_7H_9Cl_4O_2N$). Das Cyankalium hat nur auf die Gruppe CO des Acetons eingewirkt und zwar, wie wir glauben, in folgendem Sinne:

$$2\left(\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}CO\right)+KCN+H_2O=\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}C\\\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\CN\end{matrix}\right.+KOH.$$

Wir nehmen an, dass das bei der Reaction erforderliche Wasser in dem nicht getrockneten Aether und Cyankalium vorhanden gewesen ist.

Von der isomeren Cyanverbindung des unsymmetrischen Dichloracetons:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right\}C\\\left.\begin{matrix}CHCl_2\\CH_3\end{matrix}\right\}C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\CN\end{matrix}\right.$$

unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Fasst man die Constitution der beiden Cyanverbindungen so auf, wie die obigen Formeln ausdrücken, so reihen sie sich ungezwungen an das Diacetoncyanhydrin von F. Urech an, wie folgende Zusammenstellung verdeutlichen mag:

$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C\\\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\CN\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}C\\\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\CN\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right\}C\\\left.\begin{matrix}CHCl_2\\CH_3\end{matrix}\right\}C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\CN\end{matrix}\right.$
Diacetoncyanhydrin	Tetrachlordiacetoncyanhydrin	Isotetrachlordiacetoncyanhydrin

Das Diacetoncyanhydrin spaltet sich mit Säuren in Aceton und Oxyisobuttersäure nach der folgenden Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2C\\(CH_3)_2C\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OH\\O\\CN\end{matrix}+2H_2O=(CH_3)_2CO+(CH_3)_2C\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.+NH_3$$

Die von uns erhaltenen Chlordiacetoncyanhydrine werden mit Säuren demzufolge zwei isomere Dichloroxyisobuttersäuren geben:

$$(CH_2Cl)_2 C \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} \qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl_2 \end{matrix}\right\} C \begin{cases} OH \\ COOH. \end{cases}$$

In erster Linie werden wir das Tetrachlordiacetoncyanhydrin in dieser Richtung untersuchen, denn die daraus resultirende Dichloroxyisobuttersäure bietet ein besonderes Interesse dar. Wenn es uns gelingt, die beiden Chloratome der genannten Säuren durch Cyan zu ersetzen und die Cyangruppen in Carboxyle überzuführen, so würde eine dreibasische Oxysäure resultiren, welche nach unserer Meinung identisch mit Citronensäure sein muss.

Die Constitution dieser Säure mag die folgende Formel

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ C \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

symbolisch darstellen.

---

12. Ueber einfach gechlortes Chloräthyl.

Von W. Wolters.

Um die Chlorsubstitutionsproducte des Chloräthyls mit den gleich zusammengesetzten Verbindungen aus der Aethylenreihe zu vergleichen, bereitete ich zunächst grosse Mengen von Aethylidenchlorid durch Einwirken von Chlor auf Chloräthyl. Hierbei wurden verschiedene Producte des Aethyls und des Aethylens erhalten mit Ausnahme des dreifach gechlorten Chloräthyls. Bei oft wiederholter Rectification trennte sich die anfangs zwischen 95 und 108° siedende Flüssigkeit in niedriger und höher siedende Producte. Reines Aethylidenchlorid von constantem Siedepunkt war durch Rectification nicht zu erhalten. Als ich dasselbe aber mit Quecksilber, welches, wie ich fand, schon bei gewöhnlicher Temperatur das Chloräthyl zerlegt, erwärmte, wobei Diäthyl entwickelt wurde, verblieb ein constant bei 64° siedendes Aethylidenchlorid.

Aus dieser Verbindung nur ein Chloratom zu entfernen und durch Hydroxyl zu ersetzen, ähnlich wie M. Kind [1]) aus Aethylidenchlorid

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 165.

und schwefligsaurem Natron Chloräthylschwefelsäure gewonnen hat, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Bei Behandlung mit Silberoxyd unter Erwärmen bei aufgerichtetem Kühler entsteht unter Reduction eines Theils des Oxydes essigsaures Silber. Auch Kalilauge bildete nach mehrtägiger Einwirkung unter gleichen Verhältnissen eine geringe Menge essigsauren Salzes. Wenn man hier als Zwischenstufe Aldehyd annimmt, so ist die Oxydation bei Kali durch atmosphärischen Sauerstoff, bei Silberoxyd durch dessen Sauerstoff leicht erklärlich.

Dieselbe Wirkung von gleichzeitiger Deplacirung beider Chloratome hatten die Sulfhydrate und Monosulfide von Kalium und Natrium. Es entstand Sulfaldehyd, bei Sulfhydraten unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Zur Erlangung entsprechender Aether habe ich das Aethylidenchlorid mit essigsauren Salzen in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Zur Einwirkung war eine Temperatur von 150 bis 160° erforderlich. Das Bleisalz erwies sich als ganz wirksam und habe ich hierbei Aether erhalten, deren einer zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ob in diesen Aethern noch Chlor enthalten ist, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden, da ich dieselben noch nicht rein erhalten habe. Ein solcher chlorhaltiger Aether würde wahrscheinlich einen gechlorten Aethylalkohol geben, welcher mit dem Aethylenoxychlorür isomer sein würde. Ich bin damit beschäftigt, jene näher zu untersuchen.

---

13. Ueber einige Chromverbindungen.

Von Julius Heintze.

Wirkt Ammoniakgas auf trocknes gepulvertes Kaliumchlorochromat, so entsteht, unter Contraction mehrerer Moleküle der Verbindung, ein Chromsalz von der Formel: $Cr_3O_6(OK)_2$.

Wird Kaliumchlorochromat in absolut reinen Aether in kleinen Mengen unter gleichzeitiger Entwickelung eines Ammoniakstromes eingetragen, so bildet sich durch Substitution des Chloratoms Kaliumamidochromat. Aus Wasser krystallisirt, wird es in schönen granatrothen, prismatischen Krystallen erhalten.

In der leider vergeblichen Hoffnung, Chromsäurediamid zu bekommen, wurde Chromsäurechlorid mit verdünntem Ammoniakgas behandelt. Es wurde unter Feuererscheinung zu Chromoxyd reducirt.

Chromsäurechlorid in Eisessig gelöst und Ammoniakgas zugeleitet, gab essigsaures Chromoxyd, in Chloroform dagegen ein unkrystallinisches Ammoniaksalz.

Treten berechnete Mengen Kaliumchlorochromat und Cyankalium in Wechselwirkung, so wird gelbes Kaliumchromat und gasförmiges Cyanchlorid erhalten.

Bei der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Kaliumchlorochromat bildet sich die Chloruntersalpetersäure: NO_2Cl.

Die correspondirende Bromverbindung wird erhalten bei der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Kaliumbromochromat. Letzteres entsteht, analog dem Chlorsalz, durch Lösung des Kaliumbichromats in Bromwasserstoffsäure.

---

14. Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorbenzoyl.

Von A. Weddige.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorbenzoyl entsteht nicht, wie zu erwarten war, als Hauptproduct Thiobenzoësäure, sondern ein gegen kalte Alkalien indifferenter Körper, welcher aus Alkohol in schönen blassrothen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Nach einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung hat die Substanz gleiche Zusammensetzung mit dem von Liebig und Wöhler aus Schwefelblei und Chlorbenzoyl dargestellten Schwefelbenzoyl (Ann. Chem. Pharm. 3, 267), womit auch sein chemisches Verhalten im Einklange steht. Ich werde in einer späteren Mittheilung Näheres über den interessanten Körper berichten, und beabsichtige auch andere Säurechloride der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat zu unterwerfen.

---

15. Neue Derivate der Chlorkohlenstoffe.

Von H. Koch und H. Kolbe.

Lässt man auf einfach Chlorkohlenstoff Untersalpetersäure einwirken, so verbindet sich derselbe mit einem Molekül letzterer, und man erhält krystallisirten Dinitrochlorkohlenstoff: $C_2Cl_4(NO_2)_2$ [1].

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 2, 326.

Es lag sehr nahe, diese dem Chlorpikrin ähnlich riechende Nitroverbindung, bei Anwendung von Reductionsmitteln, in die ihr entsprechende Amidoverbindung überzuführen. Die bislang angestellten Versuche haben indess nur negative Resultate gegeben. Interessant ist das Verhalten des Dinitrochlorkohlenstoffes gegen alkoholische Kalilauge.

Löst man reines Aetzkali in absolutem Alkohol, und trägt in die sehr concentrirte Lösung nach und nach Dinitrochlorkohlenstoff ein, so findet eine sehr energische Reaction statt. Das Lösungsmittel erwärmt sich bedeutend, die ursprünglich farblose, mitunter auch etwas gelblich gefärbte klare Flüssigkeit nimmt eine intensiv dunkelrothe Farbe an, und die dabei auftretenden Producte sind Resultate weit gegangener Zersetzungen.

Aufmerksam gemacht durch diese Reaction wurde der Versuch modificirt und einer genauen Beobachtung unterzogen.

Setzt man zu mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge eine geringe Menge Wasser, und trägt alsdann den Dinitrochlorkohlenstoff ein, so geht derselbe alsbald in Lösung. Durch Schütteln wird dieser Process sehr beschleunigt. Erwärmung ist dabei zu vermeiden, ebenso ein Ueberschuss von Alkohol, da beides die Bildung secundärer Producte zur Folge hat. Wenn alles gelöst ist, nimmt die Solution eine licht weingelbe Farbe an. Einige Male bemerkten wir eine leise Trübung und alsdann Ausscheidung einer öligen Flüssigkeit, welche sich in Folge ihres grösseren specif. Gewichtes am Boden abschied. Durch Zusatz von Wasser ging dieselbe wieder in Lösung.

Die so gewonnene alkalische Flüssigkeit darf keinen merklichen Geruch nach Nitrochlorkohlenstoff besitzen. Wäre dies der Fall, so müsste man von Neuem alkoholische Kalilauge hinzufügen.

Durch Eindampfen zuerst im Wasserbade, hernach im Sandbade, bis fast zur Trockne, erhält man ein Salzgemenge, worin man deutlich zweierlei Krystallisationen erkennt, nämlich Würfel von Chlorkalium und lange prismatische Krystalle.

Es ist uns durch mehrmaliges Umkrystallisiren gelungen, diese letzteren von dem Chlorkalium völlig zu befreien und ganz rein zu gewinnen. Die Ergebnisse unserer Analysen (Kalium und Stickstoffbestimmung) lassen jenes Salz nach der Formel $\left.\begin{matrix} CCl_3 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} COK$ zusammengesetzt betrachten. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung leicht interpretirt:

$$\left.\begin{matrix} CCl_3 \\ Cl \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} C + 2(K.O.C_2H_5) + H_2O = \left.\begin{matrix} CCl_3 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} COK + KCl + 2(C_2H_5.O.H).$$

Wenn es gelingt, wie kaum zu bezweifeln ist, das Kalium in jenem Salze durch Wasserstoff zu ersetzen, so wird ein Körper mit sauren Eigenschaften resultiren, welcher als Trichloressigsäure angesehen werden könnte, welche an Stelle des Sauerstoffatoms in der Gruppe CO zwei Atome Untersalpetersäure enthält, welcher Gedanke durch die Formel: $CCl_3C\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\}OH$ einen geeigneten symbolischen Ausdruck findet.

Oder auch man kann die Verbindung als Derivat des Aethylalkohols auffassen, welches Trichlormethyl an Stelle des Methyls und ausserdem die beiden typischen Wasserstoffatome des Aethyls durch zwei Atome Untersalpetersäure ersetzt enthält:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} COH \text{ — Aethylalkohol,}$$

$$\left.\begin{matrix} CCl_3 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} COH \text{ — Trichlordinitroäthylalkohol.}$$

Wir sind eben damit beschäftigt, dieses Nitroproduct in diesem Sinne zu studiren.

Nach jenem Ergebniss durften wir vermuthen, dass der dem Dinitrochlorkohlenstoff analog zusammengesetzte feste Chlorkohlenstoff gegen alkoholische Kalilauge ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Wir haben in der That gefunden, dass der Chlorkohlenstoff mit alkoholischer Kalilauge gleichfalls Chlorkalium und ein in Wasser sehr lösliches, in Nadeln krystallisirendes Kalisalz erzeugt, welches vielleicht nach der Formel $\left.\begin{matrix} CCl_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} COK$ zusammengesetzt ist.

Wir hoffen über diese gewiss sehr interessanten Körper, deren letzterer bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff Aethylalkohol zu geben verspricht, bald ausführlicher zu berichten.

LXX.

Zur Kenntniss einiger Chromverbindungen.

Von L. Julius Heintze.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 4, S. 211; 1871.)

Die Amido-Verbindungen, welche besonders der organischen Chemie eigenthümlich sind, werden bekanntlich durch Einwirkung des Ammoniaks auf organische Säurechloride erhalten. Auf Anregung des Herrn Professor Kolbe habe ich versucht, auf diesem Wege zu den Amido-Chromverbindungen zu gelangen. Durch die von Peligot zuerst beschriebenen Chlorochromate, welche auch als die Metallverbindungen des Chromsäurechlorids oder der gechlorten Chromsäure betrachtet werden können, schien es möglich, die den Amiden der organischen Chemie entsprechenden Amido-Chromverbindungen zu erhalten.

In welcher Weise mir die Lösung dieser Aufgabe gelungen ist, mögen nachstehend beschriebene Versuche zeigen.

Dieselben wurden hauptsächlich mit dem Kaliumsalz des Chromsäurechlorids, dem Kaliumchlorochromat, angestellt. Zu seiner Darstellung benutzte ich die von Peligot gegebene Vorschrift.

Kaliumbichromat wird mit Chlorwasserstoffsäure im Verhältniss von drei zu vier Theilen übergossen und bis zur Lösung mässig erhitzt. Eine schwache Entwickelung von Chlor scheint ohne Nachtheil zu sein. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heisser Chlorwasserstoffsäure wurde es in schönen zolllangen Nadeln erhalten.

Durch Zerreiben in einen feinen Krystallbrei verwandelt, wurde es mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe von adhärirender Mutterlauge befreit, in den luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gebracht und schliesslich zwischen Fliesspapier vollständig getrocknet. Bekanntlich giebt dieses Salz schon bei mässig erhöhter Temperatur Chlor ab, es war deshalb beim Trocknen jede Anwendung von Wärme zu vermeiden.

Zu den folgenden Versuchen wurde es stets als solches lufttrocknes Pulver der Einwirkung des Ammoniakgases ausgesetzt.

Einwirkung des Ammoniaks auf Kaliumchlorochromat.

Bei diesen, wie bei späteren Versuchen, befand sich das getrocknete Salz in einer zweihalsigen, geräumigen Flasche. Durch diese wurde ein kräftiger Strom von getrocknetem, reinem Ammoniakgas geleitet. Das rothgelbe Salz nahm sofort in der ammoniakalischen Atmosphäre an der Oberfläche eine braune Farbe an. Obgleich, wie bemerkt, das Salz als völlig trocknes Pulver angewandt war, backte es bald zu einem Salzkuchen zusammen, der erst von Neuem zerrieben werden musste, um die Einwirkung des Gases auf die gesammte Salzmasse möglich zu machen. Die Temperatur steigerte sich hierbei auf ungefähr 30 bis 40°. Durch häufiges Umschütteln wurde die Reaction unterstützt. Nachdem, je nach der angewandten Menge Substanz, in kürzerer oder längerer Zeit diese wieder die Temperatur der umgebenden Atmosphäre angenommen hatte, wurde die Einleitung des Gases unterbrochen.

Das Product war ein Pulver von dunkelbrauner Farbe. Mit wenig Wasser übergossen, ging gebildetes Chlorammonium in Lösung. Im Rückstand blieb ein Salz, welches in siedendem Wasser gelöst, sich beim Erkalten in schönen Krystallen abschied. Mit Natronlauge übergossen, gaben sie jedoch keine Ammoniakreaction. Die qualitative Analyse zeigte, dass es aus Chrom, Kalium und Sauerstoff zusammengesetzt war. Das wiederholt umkrystallisirte Salz, bei 100° getrocknet, wurde der Analyse unterworfen und gab folgende Zahlen:

I. 1,233 Substanz in wässeriger Lösung mit schwefliger Säure reducirt und mit Ammoniak als Oxyd gefällt, gab 0,777 geglühtes Chromoxyd, entsprechend 0,531 Cr = 43,06 Proc. Cr. Der aus dem verdampften Filtrat in Ammoniak-Atmosphäre geglühte Rückstand gab 0,538 K_2SO_4, entsprechend 0,265 K = 21,49 Proc. K.

II. 1,380 Substanz gaben 0,877 Cr_2O_3, entsprechend 0,597 Cr = 43,63 Proc. Cr; ferner 0,669 K_2SO_4, entsprechend 0,299 K = 21,74 Proc. K. Die Verbindung wäre sonach als $Cr_3O_6(OK)_2$ anzusprechen.

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cr_3	157,44	43,395	43,06	43,63
K_2	78,20	21,609	21,49	21,74
O_8	128,00	39,996	—	—
	363,64	100,000		

Der Körper könnte als eine Verbindung von $3\,CrO_2$ mit $2\,OK$ angesehen werden:

$$\begin{array}{l} Cr\,O_2\,OK \\ Cr\,O_2 \\ Cr\,O_2\,OK \end{array}$$

Die Entstehung dieses Salzes scheint auf Grund einer ziemlich verwickelten Umsetzung zu erfolgen, und es bildet sich wahrscheinlich noch eine zweite, bis jetzt unbekannte Chromverbindung. Ich beabsichtige, diese neben Chlorammonium und Chlorkalium auftretenden Producte in diesem Sinne noch zu untersuchen.

In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in schönen, glänzenden, braunrothen hexagonalen Blättern, aus concentrirten Lösungen in blumenkohlartigen Krystallmassen.

Eine kalt gesättigte Lösung enthält circa 9 Proc. Salz. Die Lösung hat eine tief braunrothe Farbe. Gegen Pflanzenfarben verhält sie sich neutral. Mit Schwefelsäurehydrat und Chlornatrium erhitzt, wird Chromsäurechlorid entwickelt.

Gegen die gewöhnlichen Reagentien zeigt es kein abweichendes Verhalten von dem ähnlicher Chromsalze.

Die Reaction war hier in einem andern Sinne, als erwartet war, vor sich gegangen. Das Chloratom war zwar ausgetreten, Ammoniak aber nicht dafür eingetreten. Es schien daher geboten, das Kaliumchlorochromat in einer Lösung, oder in einer Flüssigkeit suspendirt in Anwendung zu bringen. Da es sich aber nur in Chlorwasserstoffsäure ohne Zersetzung löst, von Wasser aber bekanntlich unter Regenerirung von Kaliumbichromat und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird, so liess sich der erste Weg nicht einschlagen. Es wurde deshalb in einer Flüssigkeit suspendirt. Von den hier in Frage kommenden Substanzen liess sich bei den lebhaft oxydirenden Eigenschaften des Salzes Alkohol nicht anwenden. Benzol wird zwar nicht oxydirt, löst aber auch das Ammoniak nicht merklich. Absolut reiner Aether, aus käuflichem Aether durch mehrmaliges Waschen, Trocknen und Rectificiren von Alkohol vollständig befreit, wurde von Kaliumchlorochromat nicht merklich angegriffen.

In eine dreihalsige, geräumige Flasche, die zur Hälfte mit Aether gefüllt war, wurde das fein zerriebene Salz unter gleichzeitiger Entwickelung eines Ammoniakstromes in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Nachdem der Aether gesättigt war, wurde der bei Beginn starke Strom gemässigt. Um Verlust durch das reichliche Verdunsten des Aethers zu vermeiden, wurden mehrere Woulf'-

sche Flaschen durch Gasleitungsröhren, und die letzte mit einem aufrechten Kühler verbunden, in dem der verdunstende Aether zurückfloss. Es trat bald eine ziemliche Erhöhung der Temperatur ein. Die Farbe des Salzes ging aus Rothgelb in Gelb, fast Schwefelgelb über. Die Einwirkung dauerte mehrere Stunden. Hierauf wurden die Flaschen fest verschlossen, und nachdem sie öfters umgeschüttelt waren, nach 24 Stunden geöffnet. Der Aether wurde durch Decantation getrennt und nach seiner völligen Verdunstung die gesammte Salzmasse mit Wasser übergossen. Sie löste sich mit rothgelber Farbe und als Rückstand blieb ein unlösliches Pulver. Aus der verdampften und filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten schöne, granatrothe, prismatische Krystalle ab. Auf dem Filter gesammelt, wurden sie durch rasches Waschen mit Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit. Die zerriebenen, zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle gaben, mit kalter Natronlauge übergossen, keine Ammoniakreaction; als sie aber im Probirröhrchen einige Zeit damit gekocht wurden, entwich Ammoniak in grosser Menge. Sie enthielten ferner Chromsäure und Kalium. Das zuerst auskrystallisirte Salz, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt war, wurde, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

I. 0,854 Substanz in Wasser gelöst, die Chromsäure durch Alkohol und Salzsäure reducirt und durch Fällung mittelst Ammoniak als Chromoxyd bestimmt, gaben 0,418 Cr_2O_3, entsprechend 0,286 Cr = 39,49 Proc. Cr. Das zur Trockne verdampfte Filtrat geglüht hinterliess 0,408 KCl, entsprechend 0,215 K = 25,17 Proc. K.

0,236 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,03 H_2O, entsprechend 0,0033 H = 1,39 Proc. H.

1,3 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale nach Dumas' Methode verbrannt, gaben 96,55 Cc. N bei 13° und 765 Mm. Barometerstand, bei 0° und 760 Mm. entsprechend 95,771 Cc. N = 0,1201 N = 9,2 Proc. N.

II. 0,898 Substanz mit schwefliger Säure reducirt, gaben 0.438 Cr_2O_3, entsprechend 0,3 Cr = 33,5 Proc. Cr, ferner 0,503 K_2SO_4, entsprechend 0,225 K = 25,08 Proc. K.

0,426 Substanz gaben 0,051 H_2O, entsprechend 0,056 H = 1,32 Proc. H.

2,01 Substanz gaben 156 Cc. N bei 26° und 766 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,1908 N = 9,12 Proc. N.

Die Verbindung lässt sich sonach ansprechen als:

$$CrO_2\begin{cases}H_2N\\OK\end{cases}$$

Diese Formel würde verlangen:

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cr	52,48	33,52	33,49	33,50
H_2	2,00	1,28	1,39	1,32
N	14,00	9,00	9,20	9,12
K	39,10	25,01	25,17	25,08
O_3	48,00	31,19	—	—
	155,58	100,00		

Seine Entstehung interpretirt folgende Gleichung:

$$CrO_2\begin{cases}Cl\\OK\end{cases} + 2\,NH_3 = CrO_2\begin{cases}H_2N\\OK\end{cases} + ClH_4N.$$

Es ist nur löslich in Wasser. Die kalt gesättigte wässerige Lösung enthält circa 13 Proc. Salz.

Mit Natronlauge, selbst concentrirter, übergossen, ist nicht der geringste Ammoniakgeruch zu bemerken. Beim Erhitzen aber bis zum längeren, lebhaften Kochen beginnt sich das Salz zu zersetzen und Ammoniak in grosser Menge zu entwickeln.

Manche organische Amide entstehen leicht durch Erhitzen des Ammoniaksalzes unter Austritt von Wasser; umgekehrt können diese regenerirt werden, wenn man sie unter hohem Druck der Einwirkung des Wassers aussetzt. Eine ähnliche Erscheinung zeigt auch das Kaliumamidochromat. Einer kalt gesättigten Lösung wurden noch einige Gramme des Salzes zugesetzt und im hermetisch verschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Der vorher ungelöst gebliebene Theil des Salzes schied sich beim Erkalten nicht wieder ab; offenbar hatte das Salz eine Veränderung erfahren. Nach dem Oeffnen der Röhre, in der kein Druck vorhanden war, wurde ein Theil der Flüssigkeit zu kalter Natronlauge gebracht; sofort trat ein deutlicher Ammoniakgeruch auf. Die übrige Flüssigkeit wurde in einer Schale in den Exsiccator gestellt. Nach einiger Zeit gab dieselbe keine Ammoniakreaction mehr, und aus der verdampften Lösung schieden sich Krystalle von Kaliumbichromat ab.

Beistehende Gleichung interpretirt diese Reaction:

$$2\left(CrO_2\begin{cases}OK\\NH_2\end{cases}\right) + H_2O = Cr_2O_5(OK)_2 + 2\,NH_3.$$

Amide werden, in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, in die freie Säure unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt. Benzamid zerfällt in Benzoësäure und Stickstoff.

Eine analoge Zersetzung erleidet das Kaliumamidochromat, in wässeriger Lösung der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt.

Die rothgelbe Lösung färbt sich dunkel und aus der verdampften Lösung scheidet sich Kaliumbichromat ab, gemäss der Gleichung:

$$2\left(Cr\,O_2\,\begin{matrix}OK\\NH_2\end{matrix}\right) + N_2\,O_3 = Cr_2\,O_5\,(OK)_2 + 2\,H_2\,O + 4\,N.$$

Gegen die übrigen Reagentien zeigt es kein von ähnlichen Chromverbindungen abweichendes Verhalten. Es ist mir nicht gelungen, mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid oder Silbernitrat entsprechende Amidverbindungen zu erhalten.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Kaliumchlorochromat entsteht neben dem Kaliumamidochromat, wie schon erwähnt, ein dunkler amorpher Körper, welcher unlöslich im Filter zurückbleibt. Gesammelt und getrocknet, stellt er ein chocoladefarbiges Pulver dar. Es wird bei diesem Process nur in geringer Menge erhalten. Eine etwas grössere Quantität entstand, als die Einwirkung unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 1 bis 2 Decimetern geschah. Gegen die verschiedenen Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verhielt es sich völlig indifferent. In Säuren oder starken Alkalien löste es sich nach längerem Erhitzen unter Zersetzung mit grüner Farbe auf. Wurden die sauren Lösungen mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid versetzt, so war ebenfalls kein Niederschlag zu bemerken. Mit concentrirter Natronlauge zeigte sich erst nach längerem Kochen eine lebhafte Ammoniakentwickelung. Auf Platinblech sowohl, als auch im Röhrchen erhitzt, blieb unter Wasser- und Ammoniakausgabe grünes Chromoxyd zurück. Trotz einer grossen Anzahl von Chrom-, Stickstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen, welche ich machte, ist es mir nicht gelungen, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Man könnte es vielleicht für unreines Stickstoffchrom halten, dessen Entstehung möglich war. Ufer hat aber nachgewiesen, dass dieses selbst in concentrirten Mineralsäuren unlöslich ist. Wie ich mich überzeugt habe, geht der von mir gefundene Körper bei fortgesetzter Behandlung mit verdünnter Salzsäure vollständig in Lösung. Im Rohr mit Wasser eingeschmolzen und längere Zeit auf 100° erhitzt, löst er sich ebenfalls mit grüner Farbe.

Die Analysen scheinen auf eine Zusammensetzung von $Cr_2\,O_3\,H_2\,N$ hinzudeuten. Sie gaben jedoch, wie schon bemerkt, zu wenig übereinstimmende Zahlen.

Einwirkung des Ammoniaks auf Chromsäurechlorid.

In dem Kaliumchlorochromat sind die zwei Valenzen des zweiwerthigen Chromsäureradicales durch das nur lose gebundene Chloratom einerseits, und die Kaligruppe andererseits gesättigt. Es schien nun wahrscheinlich, dass in einer Verbindung, welche auch die zweite Valenz, statt durch Kali, durch Chlor ersetzt hat, in dem Chromsäurechlorid, die beiden Chloratome durch Amid vertreten werden und man auf diese Weise zu dem Chromsäurediamin gelangen könnte.

Das Chromsäurechlorid, dessen Eigenschaften sich in so vielfacher Weise denen der organischen Säurechloride nähern, wurde nach den üblichen Methoden dargestellt und durch mehrmalige Rectification bei einem Siedepunkt, der zwischen 117 bis 118° schwankte, vollständig rein erhalten.

J. von Liebig [1]) hat schon im Jahre 1831 die Einwirkung des Ammoniaks auf dreifach Chlorchrom, wie er es bezeichnete, studirt. Er fand, dass die Reaction unter Feuererscheinung vor sich geht, und sah das Gefäss mit einem purpurrothen Feuer angefüllt, welches so lange anhielt, bis das Chlorchrom gesättigt war. Das Product, welches er erhielt, glaubte er für metallisches Chrom halten zu müssen. Es war ein braunes Pulver, welches unter dem Polirstahl metallischen Glanz annahm. Schroetter [2]) wiederholte später diese Versuche. Durch theoretische Betrachtungen veranlasst, hielt er jenes Pulver nicht für metallisches Chrom, sondern für Stickstoffchrom. Er erhielt ein wahrscheinlich mit Chromoxyd verunreinigtes Stickstoffchrom und stellte folgende Gleichung auf:

$$CrO_2Cl_2 + 2NH_3 = 2HCl + 2H_2O + CrN + N.$$

Das reine Ammoniakgas wird sonach in Berührung mit Chromsäurechlorid zersetzt. Um die heftige Reaction zu schwächen, wurde das Ammoniak mit atmosphärischer Luft verdünnt. Beide Gase waren vor ihrem Zusammentreffen auf entsprechende Weise getrocknet. Das Gasgemenge enthielt ungefähr auf ein Volumen Ammoniak vier Raumtheile Luft, und wurde schliesslich, um die Geschwindigkeit des durchströmenden Gasstromes beurtheilen zu können, durch eine etwas Benzol enthaltende Flasche geleitet. Das Chromsäurechlorid befand sich in einem Kölbchen, welches von Eis umgeben war. Anfänglich schien das Gas theilweise absorbirt zu werden. Nach eini-

---

[1]) Pogg. Ann., **21**, 359.
[2]) Ann. Chem. Pharm., **37**, 148.

ger Zeit begann die Temperatur zu steigen und endlich wurde unter lebhafter Feuererscheinung das Chromsäurechlorid unter Zersetzung des Ammoniaks reducirt. Bei Wiederholung dieses Versuches, wobei das Kölbchen nicht im Eise stand, wurden dieselben Erscheinungen beobachtet. Im Rückstand blieb ein Körper, der, gewaschen und getrocknet, ein zartes, sammetartiges Pulver von lebhaft hellgrüner Farbe darstellte. Die Untersuchung zeigte, dass es reines Chromoxyd war.

Da die abgeänderten Versuche nicht das erwartete Resultat hatten, schien es mir nicht wahrscheinlich, auf diesem Wege zu den gesuchten Verbindungen zu gelangen, und vielmehr angezeigt, statt des „trocknen", den nassen Weg zur Anwendung zu bringen.

Dr. Carstanjen hat gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe gefunden, dass sich dieses ohne Zersetzung in Eisessig löst.

Es wurde deshalb eine verdünnte Lösung von Chromsäurechlorid in Eisessig dargestellt, und auf diese das reine Ammoniakgas einwirken gelassen.

Ein Kölbchen mit dieser Lösung wurde in eine Kältemischung gestellt, und das Ammoniakgas langsam eingeleitet. Die Reaction ging sehr ruhig von Statten. Es trat zwar eine Erhöhung der Temperatur ein, aber diese war nicht bedeutend, das Gas wurde in reichlicher Menge aufgenommen. Nach mehreren Stunden, als dasselbe nicht mehr absorbirt wurde, unterbrach ich das Einleiten. Die anfänglich dunkelbraune Flüssigkeit hatte sich in eine steife consistente Masse von grasgrüner Farbe verwandelt, und der penetrante Geruch nach Mäuseexcrementen, der die Bildung von Acetamid verrieth, war bemerkbar. Eine nähere Untersuchung ergab, dass sich essigsaures Chromoxyd, Acetamid und Chlorammonium gebildet hatte. Beistehende Gleichung interpretirt den Process:

$$2\,(CrO_2Cl_2) + 6\,C_2H_4O_2 + 6\,NH_3 = Cr_2O_6\,(C_2H_3O)_6 + 4\,NH_4Cl + 4\,H_2O + 2\,N.$$

Noch eine Erscheinung glaube ich hier erwähnen zu sollen. Nach dem Trocknen der Salzmasse war in dem Pulver eine grosse Zahl kleiner glasglänzender Krystalle zu bemerken. Mechanisch getrennt, zeigte sich, dass sie vollkommen regelmässig ausgebidete Hexaëder von Chlorammonium waren.

Chromsäurechlorid löst sich ebenfalls ohne Veränderung in Chloroform. Auf eine mässig verdünnte Lösung von Chromsäurechlorid in Chloroform wurde ein schwacher Strom Ammoniak geleitet. Die Reaction ist ziemlich energisch, die Temperatur steigt nicht unbedeutend. Die Mischung stösst Salmiaknebel aus; die

Masse beginnt nach einiger Zeit steif zu werden, und es werden selbst weite Gasleitungsröhren leicht verstopft. In Folge der bis nahe an den Siedepunkt des Chloroforms steigenden Temperatur und des dadurch bedingten raschen Verdampfens des Chloroforms einerseits, und der Bildung eines braunen Körpers andererseits, wurde die anfänglich helle, klare Flüssigkeit ziemlich fest, so dass ein wiederholter Zusatz von Chloroform nöthig war. Nachdem das Ammoniak einige Stunden lang eingeleitet, und eine verhältnissmässig grosse Menge des Gases beinahe vollständig absorbirt war, begann die Temperatur zu fallen und die Masse schien mit Ammoniak gesättigt zu sein. Das Product war ein amorpher Körper von brauner Farbe. Mit Hülfe der Wasserluftpumpe wurde er im Filter von dem Chloroform befreit und durch scharfes Abpressen trocken erhalten. Das mit viel Wasser übergossene Product wurde filtrirt, und im Rückstand ein brauner Körper erhalten.

Die Untersuchung zeigte, dass sich wiederum keine Amidverbindung gebildet hatte; mit Natronlauge übergossen, erfolgte sofort eine starke Ammoniakausgabe. Er ist im trocknen Zustand ein chocoladenbraunes Pulver, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in concentrirten Säuren, aus denen es sich als amorphes Pulver wieder abscheiden lässt. Zwischen zwei Uhrschälchen bei 100° getrocknet wurde es der Analyse unterworfen.

I. 0,933 Substanz in Salzsäure gelöst, mittelst Alkohol reducirt und durch Ammoniak gefällt, gaben 0,602 Cr_2O_3, entsprechend 0,460 Cr = 48,98 Proc. Cr.

0,658 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,149 H_2O, entsprechend 0,105 H = 2,5 Proc. H.

1,135 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer nach Dumas verbrannt, gaben 82,0 Cc. N bei 23° und 761 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,10081 N = 8,78 Proc. N.

II. 1,32 Substanz wie oben gaben, 0,942 Cr_2O_3, entsprechend 0,6465 Cr = 48,98 Proc. Cr.

1,358 Substanz verbrannt, wie oben, gaben 0,306 H_2O, entsprechend 0,034 H = 2,50 Proc. H.

0,755 Substanz verbrannt, wie oben, 53,0 Cc. N bei 3° und 761 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,06055N = 8,74 Proc. N.

Nach der procentischen Zusammensetzung lässt es sich ansprechen als:

$$\begin{array}{l} \underline{CrO_2NH_4O} \\ CrO_2 \\ CrO_2NH_4O \end{array}$$

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cr_3	= 157,44	48,911	48,95	48,98
H_8	= 8,00	2,487	2,50	2,50
N_2	= 28,00	8,711	8,78	8,74
O_8	= 128,00	39,890		
	321,44	100,00		

Im Probirröhrchen erhitzt, entwickelt es Ammoniak und Wasser, Chromoxyd bleibt im Rückstand. Es löst sich, wenn auch schwierig, in Wasser mit braungelber Farbe. Die Verbindung würde als das Ammoniumoxydsalz von $3\,CrO_2$ aufzufassen sein, einer Säure, die schon von Thorpe beschrieben ist.

Thorpe[1]) hat das Chromsäurechlorid im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 180 bis 190° drei bis vier Stunden lang erhitzt. Es wird hierbei in eine feste Substanz verwandelt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Chlor. Um die erhaltene schwarze Substanz völlig von dem Chlor und dem unzersetzten Chromsäurechlorid zu befreien, wurde diese im Kohlensäurestrom etwas über den Siedepunkt des Chromsäurechlorids erhitzt, und das erhaltene unkrystallinische Pulver der Analyse unterworfen. Die Formel war:

$$Cr_3O_6Cl_2.$$

Die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Chlorid ist überaus heftig. Bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verbrennt es unter Erglühen der ganzen Masse zu Salzsäure, Wasser und Chromoxyd. Diese Reaction scheint ein gewisses Licht über die Constitution des Chromoxychlorides, wie es Thorpe nennt, zu verbreiten. In Uebereinstimmung mit der Analyse könnte es auch angesehen werden als eine Verbindung von Chromchlorür mit zwei Aequivalenten Chromsäure. Nach Moberg kann aber das Chromchlorür bis zum Weichwerden des Glases im Wasserstoffstrom erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn nun Wasser das einzige Zersetzungsproduct wäre, so könnte man allerdings annehmen, dass die Verbindung nach der Formel: $CrCl_2(CrO_3)_2$ zusammengesetzt sei. Der erwähnte Versuch aber zeigt, dass das Chlor nicht so fest wie im Chromchlorür gebunden ist, denn schon durch gelindes Erwärmen der Substanz im Wasserstoffstrom wurde Salzsäure gebildet.

Dieses Chlorid steht nun aber in einer augenscheinlichen Beziehung zu dem eben beschriebenen Ammoniaksalz, dessen Existenz

[1]) Chem. News 1869, S. 243.

zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der Thorpe'schen Schlüsse sein dürfte. Thorpe stellt für sein Chlorid folgende Structurformel auf:

$$CrO_2\left\{\begin{matrix}Cl & & Cl \\ & '' & \\ O & Cr & O\end{matrix}\right\}CrO_2$$

Die ammoniakalische Verbindung würde sonach an Stelle der zwei Chloratome zwei Moleküle Ammoniumoxyd enthalten:

$$CrO_2\left\{\begin{matrix}NH_4O & & NH_4O \\ & '' & \\ O & Cr & O\end{matrix}\right\}CrO_2$$

Die oben beschriebene Kaliumverbindung würde dann als das Kalisalz anzusprechen sein und eine analoge Structurformel haben:

$$CrO_2\left\{\begin{matrix}OK & & OK \\ & '' & \\ O & Cr & O\end{matrix}\right\}CrO_2$$

Thorpe bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung wohl sehr richtig, dass den von Peligot beschriebenen Verbindungen, welche die ähnliche Zusammensetzung haben, eine analoge Structurformel zukommt, wie z. B. dem Magnesiumsalz die Formel:

$$CrO_2\left\{\begin{matrix}Cl & & Cl \\ & '' & \\ O & Mg & O\end{matrix}\right\}CrO_2$$

Es schien mir noch von Interesse zu sein, einige andere Körper auf das Kaliumchlorochromat wirken zu lassen. So versuchte ich zu den Diaminen durch Umsetzung dieses Salzes mit Amidobenzol zu gelangen. In das in Benzol gelöste Anilin wurden nach und nach kleine Portionen berechneter Mengen dieses Salzes eingetragen. Die oxydirenden und chlorirenden Eigenschaften des Chlorochromates sind aber in diesem Falle so vorherrschend, dass sich eine Reihe von Zersetzungsproducten bildet. Es schieden sich neben Chromoxyd und Chlorkalium harzähnliche Massen ab. Von diesen löste sich ein ziemlicher Theil beim längeren Kochen in Wasser mit violetter Farbe auf. Beim Erkalten schieden sich die Farbstoffe wieder ab. Nur einmal konnte ich sie in Krystallen erhalten, von der Form der Aragonitkrystalle. Die Analysen gaben keine übereinstimmenden Zahlen.

Auch bei der Anwendung des Oxamids wurden keine günstigen Resultate erhalten.

Da das Chloratom durch einwerthige, ammoniakalische Gruppen ersetzt werden kann, so schien es auch möglich, es durch andere Radicale, wie Cyan, Rhodan, Schwefel, zu ersetzen.

Eine berechnete Menge Kaliumchlorochromat wurde in eine heisse, wässerige, concentrirte Lösung von Cyankalium eingetragen. Die Reaction ging aber in einem anderen Sinne vor sich. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte gelbes Kaliumchromat aus, und Cyanchlorid entwich gasförmig. Beistehende Gleichung interpretirt diese Reaction:

$$CrO_2{}^{Cl}_{OK} + CNK = CrO_2(OK)_2 + CNCl$$

Ich bin der Meinung, dass sich diese Reaction zu einer eben so einfachen, raschen, als auch wohlfeilen Methode zur Darstellung von Chlorcyan verwenden lässt. Am vortheilhaftesten scheint es zu sein, beide Salze in berechneten Mengen fein gepulvert zu mischen, dann in einem Kölbchen mit wenig Wasser zu übergiessen, und das entwickelte, getrocknete Gas in das in einer Kältemischung befindliche Condensationsrohr zu leiten. Das erhaltene Gas ist brennbar, verdichtet sich in der Kälte zu einer syrupdicken Flüssigkeit; mit einigen Tropfen Wasser versetzt, scheiden sich zwei Schichten ab Nach einiger Zeit verwandelt es sich in festes Chlorcyan.

Ich liess weiterhin auf Kaliumchlorochromat Untersalpetersäure einwirken (dieselbe war erhalten aus arseniger Säure und rauchender Salpetersäure von 1,38 specif. Gewicht, durch nachherige Oxydation der beigemengten salpetrigen Säure mittelst Sauerstoff, und Auffangen des Destillats bei 25°), in der Hoffnung, die Chloruntersalpetersäure NO_2Cl einerseits und die Nitroverbindung des Kaliumchromats andererseits zu erhalten. Berechnete Mengen wurden in einer Kältemischung im Kölbchen gemischt, und dieses mit einem Condensationsrohr, das sich ebenfalls in einer Kältemischung befand, verbunden. Als hierauf das Kölbchen in ein Gefäss mit Wasser von 5° Temperatur gestellt wurde, gingen fast farblose Dämpfe über, die zu einer tief rothbraun gefärbten, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden konnten. Die Flüssigkeit war stark chlorhaltig. Das rectificirte Product siedete bei 5°. Da seine chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie auch seine Entstehungsweise, es als Chloruntersalpetersäure

$$NO_2Cl$$

erkennen lassen, hielt ich eine Analyse für unnöthig.

Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Kaliumbichromat war anfänglich nicht die erwartete. Das fein geriebene Salz löste sich beim Erhitzen nicht vollständig, es ging viel Brom verloren, welches gasförmig entwich, und es bildeten sich, neben dem nicht zur Reaction gekommenen Salz, schmierige dicke Flüssigkeiten. Diese Umstände lassen sich jedoch vermeiden, wenn erst eine

möglichst concentrirte, siedende Lösung von Kaliumbichromat hergestellt und dieser die nöthige Menge rauchender Bromwasserstoffsäure zugesetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief dunkel, fast schwarz, es wird viel Brom entwickelt, und beim Erkalten scheidet sich das Kaliumbromochromat als dunkelbraunes, krystallinisches Salz aus. Dasselbe scheint das Brom noch leichter als die Chlorverbindung das Chlor abzugeben, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur, als es längere Zeit im Exsiccator verweilte, war dieser fortwährend von Bromdämpfen angefüllt. Im Röhrchen erwärmt, entwickelt es Bromdämpfe. Durch Wasser wird es analog dem Chlorsalz in Kaliumbichromat und Bromwasserstoffsäure zerlegt.

Aus heisser Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt, und zwischen Fliesspapier getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

1,643 Substanz gaben in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure reducirt und durch Ammoniak gefällt, 0,572 Cr_2O_3, entsprechend 0,392 Cr = 23,901 Proc. Cr.

Das Filtrat verdampft, und der Rückstand geglüht, 0,652 K_2SO_4, entsprechend 0,292 K = 17,806 Proc. K.

0,610 Substanz in Salpetersäure gelöst, mit Alkohol reducirt, und durch Silbernitrat das Bromsilber gefällt, gaben 0,521 BrAg, entsprechend 0,221 Br = 36,06 Proc. Br.

0,833 Substanz in Salpetersäure gelöst, wie oben, gaben 0,713 BrAg, entsprechend 0,303 Br = 36,43 Proc. Br.

Die Analyse hat sonach die vermuthete Formel bestätigt:

$$CrO_2 \begin{cases} Br \\ OK \end{cases}$$

		Verlangt	Gefunden	
Cr	52,48	23,90	23,901	—
Br	80,00	36,43	36,060	36,43
K	39,10	17,70	17,806	—
O_3	48,00	21,87	—	—
	219,58	100,00		

Gleich dem Kaliumchlorochromat habe ich auch das Kaliumbromochromat mit Untersalpetersäure behandelt. Da die Bromuntersalpetersäure einen etwas höheren Siedepunkt als die Chlorverbindung zeigt, wurde das Kölbchen in Wasser von 12° gestellt. Es ging ein farbloses Gas über, welches sich zu einer gelbbraunen Flüssigkeit condensiren liess.

Noch mit diesen Untersuchungen beschäftigt, fand ich in den Compt. rend. 1871 eine Mittheilung von Guyot, welchem es gelungen ist, das Kaliumjodochromat zu erhalten. Versuche meiner-

seits wurden dadurch unnöthig. Da sich diese Jodverbindung vollständig dem Chlor- und Bromsalz analog verhält, so zweifle ich nicht, dass mit dieser auch die Joduntersalpetersäure, die, so viel mir bekannt, noch nicht dargestellt ist, erhalten werden kann.

Versuche, die ich schon früher anstellte, um die entsprechende Fluorverbindung zu erhalten, haben mir bis jetzt negative Resultate gegeben, es entstand Chromfluorid und Fluorkalium.

LXXI.

Moden der modernen Chemie.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 3, S. 241; 1871.)

Das Wort „modern", womit man das der Mode Unterworfene, nach der Mode Wechselnde bezeichnet, sollte eigentlich nicht mit dem Namen einer Wissenschaft in Verbindung gestellt werden. Und doch ist diese Bezeichnung für die Chemie, welche heut zu Tage die moderne heisst, nicht ganz unpassend, weil gar Manches darin Modesache geworden ist, sehr wahrscheinlich auch über kurz und lang wieder unmodern werden wird.

Die Moden der modernen Chemie zeigen sich am Auffallendsten in der chemischen Nomenclatur, in der chemischen Formelsprache und in der Behandlungsweise der die chemische Constitution der Verbindungen betreffenden Fragen.

Die deutsche Nomenclatur hat sich, Dank der Biegsamkeit unserer schönen Sprache, immer durch Einfachheit, Kürze und Deutlichkeit ausgezeichnet; besonders lässt unsere Nomenclatur der Salze nichts zu wünschen übrig. Wofür der Engländer und der Franzose fünf Worte nöthig hat, z. B. für „sulfate of protoxide of Iron" und „sulfate de protoxide de fer", das drücken wir mit bloss zwei Worten aus, „schwefelsaures Eisenoxydul".

Dennoch ist man mit unserer so einfachen Nomenclatur der Salze nicht zufrieden gewesen, und hat sie noch mehr vereinfachen zu sollen geglaubt. Hiergegen würde an und für sich nichts einzuwenden sein, wenn dadurch wirklich etwas Besseres und Vollkommneres an Stelle des Bisherigen gesetzt wäre. — Sehen wir, in welchem Grade das bei der modernen Nomenclatur der Salze der Fall ist.

Die angestrebte grössere Kürze besteht darin, dass, wo bisher zwei Worte, nämlich ein Substantiv mit vorgesetztem Adjectiv, gebraucht sind, dazu ein einziges zusammengesetztes Wort ausreichen soll. Statt „schwefelsaures Kupferoxyd“ wird gesagt „Kupfersulfat“, statt „bernsteinsaures Bleioxyd“ „Bleisuccinat“ etc. Die neuen Namen der Salze werden so gebildet, dass man den Namen des darin vorhandenen Metalls voranstellt, und demselben jedesmal den Stamm des lateinischen Namens der betreffenden Säure, den man in „at“ auslaufen lässt, anhängt.

Man hat sehr wohl gefühlt, dass die deutschen Namen der Säuren zur Anfügung der Endung „at“ an das Stammwort sich nicht wohl eignen, und dass es schlecht klingt, wollte man sagen „Kaliumschleimat, Kalkäpfelat, Eisentraubenat“; man hat sich dadurch veranlasst gesehen, die alte Rumpelkammer mit lange ausrangirten lateinischen Namen wieder aufzuschliessen, und daraus den nöthigen Bedarf hervorzuholen. Die schleimsauren, äpfelsauren, traubensauren, bernsteinsauren, korksauren, ameisensauren etc. Salze sind damit in -mucate, -malate, -uvate, -succinate, -suberate, -formiate etc. umgetauft.

Ist es ein Gewinn, die Bezeichnung der chemischen Stoffe mit deutschen Namen, welche seit länger als einem halben Jahrhundert an Stelle der früheren unbehülflichen lateinischen Nomenclatur in Gebrauch genommen sind, theilweise wieder mit barbarisirten lateinischen Namen zu vertauschen? Wer darüber wirklich noch in Zweifel sein sollte, vergegenwärtige sich weiter, wie gar manche Säurenamen sich nicht wohl latinisiren lassen. Wie soll man z. B. die Salze der Fleischmilchsäure nennen? Fleischlactate oder etwa Krealactate? — Mandelsaures Kali würde Kaliummandelat heissen müssen; ich wüsste wenigstens keinen anderen verständlichen Namen, da Kaliumamygdalat schon für amygdalinsaures Kali gewählt ist. — Zuckerate für zuckersaure Salze klingt nicht minder abscheulich, als Mandelate. Saccharate kann man sie nicht nennen, weil bereits die Zuckerverbindungen so heissen.

Dieser Auslese von unbequemen und unschönen Benennungen nach dem Princip der modernen Nomenclatur reihen sich noch viele andere an, z. B.

Kaliumrothgallat	für	rothgallussaures Kali,
Thalliumchinatannat	„	chinagerbsaures Thalliumoxyd,
Calciumgalläpfeltannat	„	galläpfelgerbsauren Kalk,
Silbercaffeetannat	„	kaffeegerbsaures Silberoxyd,
Manganmohnoleat	„	mohnölsaures Manganoxydul,
Kupfercaffeat	„	kaffeesaures Kupferoxyd
etc.		etc.

Die Namen der Gallensäuren und ihrer zahlreichen Zersetzungsproducte sind gewiss nicht schön gebildet, und weil fast alle mit „Chol“ beginnen, auch nicht ganz leicht zu unterscheiden, aber wenn man gefragt wird, was fasslicher und schneller verständlich sei: ob „die Salze der Cholsäure, Cholalsäure, Cholonsäure, Choleinsäure, Choloidinsäure, Chloidansäure“ oder: „die Cholate, Cholalate, Cholonate, Choleinate, Choloidinate, Choloidanate“, so kann die Antwort nicht zweifelhaft sein.

Ueberhaupt wirkt es ermüdend, das ewige Einerlei der „ate“ zu hören.

Merkwürdigerweise hat man es verschmäht, die übliche Bezeichnung der Salze, welche verschiedene Oxydationsstufen desselben Metalls enthalten, als Oxyd- und Oxydulsalze in die moderne Nomenclatur aufzunehmen. Man begreift nicht recht, weshalb, nachdem salpetersaures Quecksilber in Quecksilbernitrat umgetauft ist, zur Unterscheidung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und -oxydul nicht die Bezeichnungen „Quecksilberoxydnitrat“ und „Quecksilberoxydulnitrat“ gewählt sind. — Fast scheint es, man habe durch Verwerfung der Endungen „oxyd und oxydul“ dem Hörer und Leser ganz besonders insinuiren wollen, dass in den Sauerstoffsalzen der Sauerstoff das Metall nichts angehe.

Wie hat man sich nun geholfen, um diese Klippe zu vermeiden? Man hat, wo die Metalle mehrere basiche Oxyde haben, und Oxyd- und Oxydulsalze geben, für diesen speciellen Fall auch die Namen der Metalle latinisirt, und so sehen wir neben „Quecksilbernitrat“ noch „Mercurinitrat“ und „Mercuronitrat“, neben „Kupfersulfat“ ein „Cuprosulfat“ und „Cuprososulfat“, neben „Zinnphosphat“ das „Stannicphosphat und Stannophosphat“ figuriren.

Dabei sind für die betreffenden Säuren die deutschen Namen beibehalten; man sagt nicht Wasserstoffphosphat, noch Wasserstoffnitrat, sondern Phosphorsäure und Salpetersäure. Wie sonderbar lautet es, wenn man in einem modernen chemischen Lehrbuche liest: „die Salpetersäure bildet mit Quecksilber zwei Salze: Mercurinitrat und Mercuronitrat.“

Wie man sieht, fehlt es der modernen Nomenclatur der Salze an consequenter Durchführung, und die gepriesene grössere Einfachheit des Ausdrucks ist nur scheinbar [1]).

Aber, höre ich sagen, wenn diese moderne Nomenclatur keine Vorzüge hat, wenn sie gar hinter der bisherigen Nomenclatur zurücksteht, wie ist es zu erklären, dass sie so schnell und bei so Vielen Eingang gefunden hat?

Eine neue Mode, auch wenn sie noch so unschön und unpraktisch ist, findet bekanntlich leicht ihr Publicum und wird nachgeahmt. Glücklicher Weise entscheidet aber die Majorität in Fragen der Mode nicht über deren Werth. Ich begnüge mich, in dieser Beziehung an die vor nicht gar langer Zeit auch rasch in die Mode gekommene Gerhardt'sche Typentheorie zu erinnern. Wer damals diese Mode nicht mitmachte, gar ihr opponirte, galt als chemischer

---

[1]) Dass diese Mängel auch im Lager der modernen Chemie selbst empfunden werden, beweisen folgende Sätze aus der neuesten (4.) Auflage von v. Gorup-Besanez's Lehrbuch der Chemie **1**, 436:

„Auf keinem Gebiete der Chemie macht sich der Umschwung in den theoretischen Anschauungen, welcher sich gegenwärtig vollzieht, in unangenehmerer und störenderer Weise geltend, wie bei den Salzen und ihrer althergebrachten, in alle angewandten Doctrinen übergegangenen Nomenclatur, welche, Ausdruck eines bestimmten consequent durchgeführten Systems, so lange dieses allgemein angenommen war, an Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig liess, gegenwärtig aber, wo andere Anschauungen Geltung erlangt haben, mit diesen unvereinbar scheint."

„Für die neueren Anschauungen über das Wesen der Salze passt diese (frühere) Nomenclatur durchaus nicht, denn nach diesen sind in den Salzen weder die unversehrten Säuren, noch die unversehrten Basen, d. h. die unversehrten Metalloxyde mehr enthalten. Im sogenannten salpetersauren Kaliumoxyd sind nämlich weder Salpetersäure noch Kaliumoxyd mehr enthalten, sondern nur Reste von beiden . . . . Aber eben so wenig correct sind die in Berücksichtigung der modernen Theorien gewählten Namen: salpetersaures Kalium, schwefelsaures Calcium, weil auch diese die Unversehrtheit der Säuren voraussetzen lassen. Die vielfach üblichen Bezeichnungen: Kaliumnitrat für das salpetersaure Kalium, Calciumsulfat für das schwefelsaure Calcium trifft dieser Vorwurf nicht, allein diese Art der Bezeichnung stösst auf Schwierigkeiten bezüglich der sogenannten Oxydul- und Oxydsalze und anderer Verhältnisse mehr. Wir dürfen daher nicht verschweigen, dass das ältere dualistische System eine klare Uebersicht über die Salze geliefert und in dieser Hinsicht seine Aufgabe gelöst hat, während das neue unfertige Haus die Bequemlichkeiten des alten niedergerissenen noch vielfach vermissen lässt. Die ältere Nomenclatur wird uns daher auch in diesem Werke noch vielfach aushülfsweise dienen müssen."

Sonderling, und ich erinnere mich noch sehr wohl, dass Manche mitleidig auf mich herabsahen, weil ich jene Typentheorie nicht annehmen wollte, und ihr als blossem Classificationsschema gar den wissenschaftlichen Werth absprach.

Jetzt wird nicht mehr davon geredet, sie ist aus der Mode gekommen; es gehört aber keine prophetische Gabe dazu, vorauszusagen, dass die Moden der modernen Chemie in kurzer Zeit dasselbe Schicksal haben werden. Die jetzt ihre Liebhaber und Verehrer sind, werden sie nächstens wieder verlassen.

Was speciell die moderne Nomenclatur der Salze betrifft, so ist dieselbe nicht nur unschön und, wie selbst ihre Freunde zugeben, unbequem, sondern sie war auch gänzlich unnöthig, und noch mehr, sie zeugt von einem grossen Rückschritt der modernen Chemie in der Auffassung von der Zusammensetzungsweise der Sauerstoffsalze und Sauerstoffsäuren.

Bezüglich der Zusammensetzungsweise der Sauerstoffsalze hatte früher allgemein die Vorstellung Platz gegriffen, dass ein Theil des Sauerstoffs der Basis, der andere Theil der Säure angehöre. In diesem Sinne nannte man das durch Vereinigung von Kalihydrat und Salpetersäure entstandene Salz salpetersaures Kaliumoxyd und drückte diesen Gedanken symbolisch durch die Formel $NO_5 . KO$ aus ($O = 8$). — Ich habe vor 12 Jahren weiter darauf aufmerksam gemacht, dass in den Sauerstoffsalzen Basis und Säure immer die gleiche Anzahl extraradicaler Sauerstoffatome enthält, mit folgenden Worten [1]:

„Es ist evident, dass die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig ist von der Anzahl der Sauerstoffatome ($O = 8$), welche ausserhalb der betreffenden Radicale stehen, dass demnach die Sauerstoffsäuren von den einsäurigen Basen stets eben so viele Atome zur Neutralisation in Anspruch nehmen, als sie selbst Sauerstoffatome ausserhalb des Radicals enthalten. Ein Gleiches gilt von den Basen, und es sind daher diejenigen Sauerstoffsalze neutrale Verbindungen, deren Basis und Säure ausserhalb ihrer Radicale gleichviel Sauerstoffatome haben."

„Die Salpetersäure ist einbasisch, weil sie das Monooxyd des stickstoffhaltigen Radicals NO_4 ist, die Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei Atome Sauerstoff mit dem Radical S_2O_4 verbunden enthält, und die Phosphorsäure dreibasisch, weil von den fünf Sauerstoffatomen bloss zwei dem Radical angehören .... So enthält auch die Kohlensäure, die eben darum zweibasisch ist, zwei gleich-

[1]) Ann. Chem. Pharm., 118, 300.

werthige Sauerstoffatome mit dem sauerstoffhaltigen Radical C_2O_2, dem Carbonyl, verbunden."

Mit der mehr und mehr Platz greifenden Erkenntniss, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs doppelt so gross ist, als es früher angenommen wurde, schien jene Gesetzmässigkeit hinfällig zu werden, und hauptsächlich aus diesem Grunde habe ich mich nicht sogleich entschliessen können, das neue Sauerstoffatomgewicht als gültig anzunehmen.

Andere haben wegen der scheinbaren Unverträglichkeit des neuen Atomgewichts des Sauerstoffs mit der bisherigen Hypothese von der Constitution der Sauerstoffsalze sich mit der empirischen Zusammensetzung derselben begnügen zu sollen geglaubt, welche sich in den Formeln $Ag\,NO_3$, K_2SO_4, Ag_3PO_4 ausspricht, und man hat für diese Verbindungen die empirischen Namen: Silbernitrat, Kaliumsulfat, Silberphosphat gewählt. Das war jedenfalls bequem, denn man war damit der Mühe überhoben, weiter darüber nachzuforschen, welche verschiedene Functionen die einzelnen Sauerstoffatome in den Sauerstoffsalzen haben.

Diese letzte Frage, welche einst von den Chemikern so eingehend und mit dem lebhaftesten Interesse erörtert worden ist, scheint die moderne Chemie ganz von der Tagesordnung abgesetzt zu haben.

Ich habe mich lange vergebens bemüht, in den Abhandlungen oder Lehrbüchern der modernen Chemiker einen bestimmten Ausspruch darüber zu finden, was sie unter Sauerstoffsalzen verstehen, und ob sie dieselben wirklich als Verbindungen einer sauerstoffhaltigen Atomgruppe mit einem Metalle ansehen, welches letztere an dem Sauerstoff selbst keinen Antheil hat.

Für diese Ansicht sprechen nicht nur die modernen Formeln, (z. B. $Ag\,NO_3$) und die Bezeichnung: Silbernitrat u. a., sondern auch die Benennung der Sauerstoffsalze von den Chemikern, denen das Latinisiren der Säurenamen nicht gefällt, und welche deshalb die frühere Nomenclatur der Salze im Ganzen beibehalten haben, nur mit dem Unterschiede, dass sie consequent vermeiden, den Namen des Metalls mit Sauerstoff in Verbindung zu bringen.

Man ist zwar lange gewohnt, und ich erachte es als eine in vielen Fällen erlaubte Abkürzung, statt „salpetersaures Silberoxyd" oder „schwefelsaures Bleioxyd" zu sagen: „salpetersaures Silber, schwefelsaures Blei", wobei man die Endung „oxyd" im Sinne behält; aber wenn man, wie das von Vielen geschieht, mit Consequenz und sicher nicht ohne Absicht sagt: salpetersaures Kalium, phosphorsaures Calcium, kohlensaures Baryum, statt der gebräuchlicheren kürzeren Bezeichnung: salpetersaures Kali, phosphorsaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, so scheint es, man wolle damit sagen, das Metall habe in den

Sauerstoffsalzen durchweg keinen unmittelbaren Antheil an dem Sauerstoff [1]).

Es ist hohe Zeit, dass der Abweg, auf welchen die moderne Chemie durch ihre Auffassung von der Zusammensetzung der Sauerstoffsalze gerathen ist, wieder verlassen wird, und dass man sich der *ratio*, welche zur Erkenntniss der rationellen Zusammensetzung, d. i. der chemischen Constitution der Sauerstoffsalze führt, wieder zuwendet.

Wenn man das neutrale chromsaure Kali als Verbindung von zwei Atomen Kalium mit dem Atomcomplex CrO_3 betrachtet, so gewinnt man damit keinerlei Aufschluss darüber, wie es kommt, dass bei Behandlung jenes Salzes mit Kochsalz und Schwefelsäure aus der Gruppe CrO_3 nur eins der drei Sauerstoffatome austritt, und durch Chlor ersetzt wird. Ebensowenig erklärt die in der Formel $H(C_2H_3O_2)$ sich ausdrückende Vorstellung von der Zusammensetzung der Essigsäure, wie es kommt, dass beim Zusammentreten von Eisessig und fünffach Schwefelphosphor nur die Hälfte des Sauerstoffs in der Gruppe $(C_2H_3O_2)$ durch Schwefel ersetzt wird, u. s. f.

Es ist eine unbestreitbare Thatsache, in den Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalzen, welche mehrere Sauerstoffatome enthalten, haben diese letzteren selten gleiche Bedeutung, gleiche Functionen; das eine oder die einen Sauerstoffatome spielen darin eine andere Rolle, als die anderen. Das muss jedenfalls von einer Hypothese über die chemische Constitution der Sauerstoffsäuren und -salze, welche über dem Niveau der Empirie stehen soll, berücksichtigt und

---

[1]) Eine Bestätigung der Vermuthung, dass viele Chemiker gegenwärtig die Sauerstoffsalze als Verbindungen von Metall mit zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radicalen ansehen, finde ich in der mir eben zugegangenen neuesten (4.) Auflage des Lehrbuchs der Chemie von v. Gorup-Besanez, worin derselbe Bd. 1, S. 432 u. 433, sich über die Sauerstoffsäuren und -salze so ausspricht: „In gewissen Säuren ist der Wasserstoff mit einfachen, in anderen mit zusammengesetzten Radicalen vereinigt. Säuren der letzteren Art sind die Salpetersäure, in welcher H mit NO_3, die Schwefelsäure, in welcher H_2 mit SO_4 verbunden sind"... Ferner: „Lassen wir alle Hypothesen vorläufig aus dem Spiele und bewegen uns ausschliesslich auf thatsächlichem Boden, so haben wir zunächst drei Hauptgruppen von Salzen: solche, in welchen das Metall mit einfachen Radicalen, sogenannten Elementen (Chlor, Brom etc.) verbunden ist, und welche daher binär zusammengesetzt sind. Man hat sie früher Haloidsalze genannt .... 2) solche, in welchen das Metall mit zusammengesetzten Radicalen, d. h. mit Atomgruppen verbunden ist, und welche daher mindestens ternär zusammengesetzt sind. Man nennt sie Oxysalze (und nannte sie früher Sauerstoffsalze), wenn das zusammengesetzte Radical ein sauerstoffhaltiges ist, man nennt sie Sulfosalze, wenn dasselbe für Sauerstoff Schwefel enthält ...."

erklärt werden. Die moderne Chemie nimmt davon keine Notiz, sie begnügt sich mit der nackten empirischen Auffassung.

Welchen Weg soll man nun aber gehen, um von diesem Abwege in das richtige Geleise zu kommen? Ich meine, man soll einfach umkehren, und den voreilig verlassenen Weg wieder aufsuchen.

Abgeneigt den Neuerungen, welche Bestehendes über den Haufen werfen, ohne Besseres an die Stelle zu setzen, und ohne dass versucht wird, an das bisher Gültige anzuknüpfen oder mit dem Aufgeben des Irrigen den guten Kern festzuhalten, habe ich, dem Drucke der Thatsachen nachgebend, den Sauerstoff als divalentes Element mit dem Atomgewicht = 16 anerkennen müssen, aber mich nicht entschliessen können, damit zugleich die früheren Ansichten über die Constitution der Sauerstoffsalze gänzlich über Bord zu werfen. Ich legte mir die Frage vor, und habe dieselbe lange zum Gegenstande ernster Studien gemacht, ob das neue Atomgewicht des Sauerstoffs mit der früheren Berzelius'schen Auffassung von der Natur der Sauerstoffsalze wirklich unverträglich sei. — Ich habe eingesehen, dass in den Berzelius'schen Ansichten von der Constitution der Sauerstoffsalze ein gesunder Kern liegt, welcher den Keim der Weiterentwickelung in sich trägt.

Es ist gewiss nicht Zufall, dass in den neutralen Sauerstoffsalzen, die man früher als Verbindungen von basischen Oxyden mit den Säureanhydriden ansah, Säure und Basis jedesmal die gleiche Anzahl ertraradicaler Sauerstoffatome (O = 8) enthalten, und es ist nicht nöthig, diesen Erfahrungssatz in Folge der Verdoppelung des Sauerstoffatomgewichts fallen zu lassen. Derselbe braucht nur ein wenig modificirt zu werden, um bei der Frage nach der Constitution der Salze auch ferner als erster Leitfaden zu dienen.

Ich halte ihn in folgender modificirter Fassung aufrecht: „In den neutralen Sauerstoffsalzen gehört der extraradicale Sauerstoff zur Hälfte dem Metall (oder Basisradical), zur anderen Hälfte dem Säureradical an.“ Dieser extraradicale diatome Sauerstoff ist das Bindemittel, die Copula, welche die beiden Glieder, Metall und Säureradical, zusammenhält[1]).

Der Gedanke, welchen man früher durch die Formel:

$$(NO_4)O\,.\,OK(O = 8)$$

ausdrückte, gewinnt nunmehr folgende symbolische Form:

$$(NO_2)\,.\,O\,.\,K,$$

---

[1]) Ganz eben so denkt über die Zusammensetzungsweise der Sauerstoffsalze und -Säuren Blomstrand; vergl. seine Schrift: Die Chemie der Jetztzeit, S. 40 ff. und S 96.

und so bei allen Sauerstoff- und Schwefelsalzen, wie selbstverständlich auch bei den Säuren selbst.

$O = 8$ $S = 16$	$O = 16$ $S = 32$
$(S_2O_4)''O_2 . O_2K_2$	$(SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}K\\K\end{matrix}$
$(S_2O_4)''O_2 . O_2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$	$(SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}K\\H\end{matrix}$
$(PO_2)'''O_3 . O_3Ag_3$	$(PO)'''\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}Ag_3$
$\left.\begin{matrix}(NO_4)O.O\\(NO_4)O.O\end{matrix}\right\}Pb''$	$\begin{matrix}(NO_2)\\(NO_2)\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Pb''$
$\left.\begin{matrix}(NO_4)O.O\\(NO_4)O.O\\(NO_4)O.O\end{matrix}\right\}Al'''$	$\begin{matrix}(NO_2)\\(NO_2)\\(NO_2)\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}Al'''$
$(PO_2)'''O_3 . O_3 . Fe'''$	$(PO)''' . O_3 . Fe'''$
$\left.\begin{matrix}(SO_4)\ O_2\\(SO_4)\ O_2\end{matrix}\right\} . \left\{\begin{matrix}O_3Al'''\\O\ K\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}(SO_2)\\(SO_2)\end{matrix}\right\}O_4\left\{\begin{matrix}Al'''\\K\end{matrix}\right.$ [1]
$\left.\begin{matrix}(S_2O_4)O_2\\(S_2O_4)O_2\\(S_2O_4)O_2\end{matrix}\right\} . \left\{\begin{matrix}O_3Al'''\\O_3Al'''\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}(SO_2)\\(SO_2)\\(SO_2)\end{matrix}\right\}O_6\left\{\begin{matrix}Al'''\\Al'''\end{matrix}\right.$
$(C_4H_3O_2)O . OK$ $(C_4H_3O_2)S . SK$	$(C_2H_3O) . O . K$ $(C_2H_3O) . S . K$
$(SbS_2)S_3 . S_3Na_3$	$(SbS)'''\left\{\begin{matrix}S\\S\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Na\\Na\\Na\end{matrix}$
etc.	etc.

In diesem Sinne definire ich die Sauerstoffsalze als Verbindungen der Metalle oder überhaupt der basische Oxyde bildenden Radicale mit Säureradicalen, welche beide durch eben so viele Sauerstoffatome copulirt sind, als das Metall resp. das Säureradical chemische Valenzen besitzt.

Sauerstoffsäuren sind die Verbindungen der Säureradicale mit eben so vielen Wasserstoffatomen als die ersteren Valenzen haben, beide durch die gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen verbunden:

[1]) Vergl. den Aufsatz: Die Aufgaben der Mineralchemie, Journ. f. prakt. Chemie [2] 1, 3.

$$(NO_2).O.K;\ (SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix};\ (PO)'''\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\ \text{etc.}$$

Es wirft sich hier, wie von selbst, eine neue Frage auf, nämlich die: bedarf es zur Vereinigung von Wasserstoff resp. von Metallen mit den Säureradicalen nothwendig des copulirenden Sauerstoffs, oder können die Säureradicale auch ohne den letzteren, gleich den Haloiden mit jenen, Säuren und Salze liefern? und umgekehrt, kann zwischen die beiden Bestandtheile eines Haloidsalzes ein Sauerstoffatom sich einschieben, und so aus einem Haloidsalz ein Sauerstoffsalz entstehen?

Letztere Frage ist bejahend zu beantworten. Die Umwandlung von Chlorkalium in unterchlorigsaures Kali $KCl + O = K.O.Cl$ und weiterhin in chlorsaures und überchlorsaures Kali $K.O.(ClO_2)$ und $K.O.(ClO_3)$ bei der elektrolytischen Oxydation liefert dafür einen stricten Beweis.

Was die erste Frage betrifft, so gehören vielleicht die Aldehyde zu den in Rede stehenden Wasserstoffsäuren, welche Säureradicale ohne copulirenden Sauerstoff mit Wasserstoff in unmittelbarer Vereinigung enthalten, dabei aber grosse Neigung besitzen, das fehlende copulirende Sauerstoffatom unmittelbar in sich aufzunehmen:

$$\underbrace{(C_2H_3O)'H}_{\text{Acetylaldehyd}} + O = \underbrace{(C_2H_3O).O.H}_{\text{Essigsäure}}$$

$$\underbrace{(C_7H_5O)H}_{\text{Benzoëaldehyd}} + O = \underbrace{(C_7H_5O).O.H}_{\text{Benzoësäure}}$$

Aus der unorganischen Chemie sind Verbindungen dieser Art, z. B. $(SO_2)\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$, meines Wissens noch nicht bekannt, wenn nicht etwa die salpetrigsauren Salze zu jener Classe von Verbindungen gehören (salpetrigsaures Kali vielleicht $(NO_2)K$?).

Müssen wir nun, und mir scheint das die richtige Auffassung zu sein, in so eben dargelegter Weise die Sauerstoffsalze als durch Sauerstoff gekoppelte Verbindungen von Metallen mit Säureradicalen betrachten, so ist nicht der mindeste Grund da, die frühere Nomenclatur der Salze mit einer anderen, zumal mit einer so wenig befriedigenden, wie die moderne Nomenclatur ist, zu vertauschen.

Man hat gegen die Berzelius'sche Nomenclatur eingewandt [1]), sie sei nicht passend, weil in den Sauerstoffsalzen weder

[1]) Siehe von Gorup-Besanez, Lehrbuch der Chemie, vierte Auflage 1871, 1, 436.

die unversehrten Säuren noch die unversehrten Metalloxyde mehr enthalten seien, — in dem salpetersauren Kaliumoxyd sei weder unveränderte Salpetersäure noch Kaliumoxyd vorhanden. Und doch hat man nicht beanstandet, das Product der Vereinigung von Chlor und Kalium „Chlorkalium“ zu nennen, worin ja auch nicht mehr das, was man Chlor heisst, d. h. nicht mehr das Molekül Chlor existirt.

Es ist unzweifelhaft richtig, auch in dem Salpeter ist nicht mehr das enthalten, was wir unter einem Molekül Kaliumoxyd und einem Molekül Salpetersäure verstehen, also nicht die Verbindungen $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$, aber von jedem dieser Bestandtheile findet sich doch die Hälfte im Molekül Salpeter, nämlich $K.O.NO_2$ wieder. Eben so vereinigen sich, wenn Calciumoxyd und Wasser zusammenkommen, diese beiden nicht unmittelbar zu einem Molekül, sondern es resultiren zwei Moleküle Calciumoxydhydrat: $Ca_2O + H_2O = 2\,(Ca.O.H)$.

Ich meine, eben so gut, wie wir von einem zerbrochenen Topf sprechen, der auch kein Topf (nicht das Molekül Topf) mehr ist, sondern dessen Stücke wir vor uns sehen, dürfen wir auch sagen: salpetersaures Kaliumoxyd, essigsaures Bleioxyd etc.

Salpetersaures Silberoxyd ist, wie der Name deutlich aussagt, kein Silberoxyd mehr, sondern ein durch die Salpetersäure modificirtes, was man eben gar nicht besser ausdrücken kann, als gerade durch jene beiden Worte. Zudem liegt in dieser Bezeichnung noch deutlich das ausgesprochen, was ursprünglich damit beabsichtigt ist, dass nämlich in jenem Salz nicht aller Sauerstoff zu dem Stickstoff gehört, sondern dass auch das Metall unmittelbaren Antheil daran hat.

Die Berzelius'sche deutsche Nomenclatur der Sauerstoffsalze ist, meine ich, so vorzüglich und passt so vollkommen gut zu den zuvor entwickelten Ansichten über die Zusammensetzungsweise derselben, dass, hätte man für diese eine bezeichnende Nomenclatur erdenken sollen, man keine bessere hätte erfinden können.

Zur Mode geworden war das aus vorgefasster Meinung entsprungene Dogma von der Univalenz der Elemente. Es galt eine Zeitlang bei Vielen als eine unbestreitbare Sache, dass der Schwefel nicht bloss in seinen Verbindungen mit den Metallen, sondern auch in allen übrigen Schwefelverbindungen als zweiwerthiges Element fungire, und man schreckte nicht vor den kühnsten Hypothesen zurück, um diese Idee aufrecht zu halten. Die Existenz des Triäthyl-

sulfinjodids hat unwiderleglich bewiesen, dass der Schwefel auch vierwerthig ist, und die jetzt noch daran zweifeln, dass in der Schwefelsäure der sechswerthige Schwefel fungirt, werden bald auch diese noch höhere Valenz des Schwefels anerkennen.

Dass der Kohlenstoff nicht, wie Manche noch meinen, nur vierwerthig ist, beweist die Zusammensetzung des Kohlenoxyds, abgesehen von den vielen anderen Verbindungen, worin der Kohlenstoff ebenfalls zweiwerthig auftritt.

Am schwersten mögen die Jünger der modernen Chemie, wie es scheint, sich entschliessen, die Polyvalenz der Haloide einzuräumen; man hat die geschraubteste Erklärung versucht, um darzuthun, dass das Chlor, Brom und Jod, welche als Salzbilder stets einwerthig fungiren, auch in der Chlorsäure, Ueberjodsäure etc. diese Valenz besitzen. Thatsachen wiegen aber schwerer als Dogmen, und so hat die Entdeckung der mehrbasischen Ueberjodsäure wohl auch zur Folge, dass man den Glauben an die Univalenz der Haloide fallen lässt, und sich zu der Annahme bequemt, dass die Haloide in ihren Sauerstoffverbindungen drei-, fünf- und sogar siebenwerthig sein können.

Wir lernen, wie am Stickstoff, so besonders gut an den Haloiden, dass die Valenz eines Elements nicht absolut, sondern relativ verschieden ist, je nach der Natur der Elemente, die damit in Verbindung treten. Der fünfwerthige Stickstoff der Salpetersäure kann nicht in gleicher Weise wie mit dem Sauerstoff sich mit fünf Atomen Wasserstoff sättigen. Das Chlor, welches in seinen Sauerstoffsäuren polyvalent ist, scheint in seinen Verbindungen mit den Metallen, wo es so zu sagen als negatives Glied fungirt, diesen gegenüber immer nur eine Valenz zu haben etc.

Die grösste Schwäche der modernen Chemie besteht in der zum Theil wahrhaft naiven Auffassung unserer Aufgabe, die chemische Constitution der Verbindungen zu erforschen. Ich habe mich darüber wiederholt, unlängst auch im Journal f. prakt. Chemie [1]) ausgesprochen und ich begnüge mich, im Allgemeinen auf schon Gesagtes hinzuweisen; doch mag ich nicht unterlassen, dem früheren Beispiel von einem Structurformeltraum [2]) hier noch ein anderes an die Seite zu stellen, welches besonders deutlich zeigt, wie ausserordentlich leicht

[1]) Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome, 3, 127 ff.

[2]) Journal für prakt. Chemie, 3, 133.

es die moderne Chemie ihren Jüngern macht, über die chemische Constitution der Körper schlüssig zu werden.

Ganz vor Kurzem hat Schützenberger [1]) drei höchst interessante Platinverbindungen beschrieben, welche durch directe Vereinigung von Platinchlorür mit Kohlenoxyd entstehen, und welche er nach folgenden Formeln zusammengesetzt fand:

$$CO\,Pt\,Cl_2; \quad C_2O_2\,Pt\,Cl_2; \quad C_3O_3\,Pt_2\,Cl_4.$$

Schützenberger hat ausser ihrer Darstellungsweise noch die Methode ihrer Trennung von einander beschrieben, sodann einige physikalische Eigenschaften angegeben, und über ihr Verhalten beim Erhitzen, beziehungsweise im Strom von Chlor oder Kohlenoxydgas, gegen Wasser und gegen Alkohol kurze Mittheilungen gemacht.

Diese wenigen Daten reichen ihm hin, damit die chemische Constitution der drei Verbindungen festzustellen. Er sagt gegen Ende seiner Mittheilungen: „Von der Constitution dieser Körper kann man sich mit Hülfe der Atomigkeitslehre leicht Rechenschaft geben. Das Platinchlorür ist zweiatomig, und kann zwei Affinitäten des Kohlenoxyds sättigen, so dass die beständigere Verbindung:

$$CO = PtCl_2$$

entsteht.“

„Beim Dicarbonylchlorplatinit muss man annehmen, dass die beiden Affinitäten des $PtCl_2$ durch je eine Affinität der beiden CO gesättigt sind, und dass die übrig bleibenden beiden Affinitäten der CO-Atome sich einander neutralisiren:

$$Pt_2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle .“$$

„Für die intermediäre Verbindung, Sesquicarbonylchlorplatinit endlich hätte man:

$$PtCl_2 \left\langle \begin{matrix} CO - Pt\,Cl_2 \\ CO - CO \end{matrix} \right\rangle .“$$

Und das nennt man: — sich über die chemische Constitution Rechenschaft geben —! Herr Schützenberger sagt gleich weiter: „Ich habe mir vorgenommen, die Derivate dieser Körper zum Gegenstand ferneren Studiums und einer späteren Abhandlung zu machen.“ — Er hält es also nicht für nöthig, die Resultate derselben abzuwarten, welche u. a. vielleicht lehren, dass die zweite Ver-

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] **21**, 350. — Journ. für prakt. Chemie [2], **4**, 159 ff.

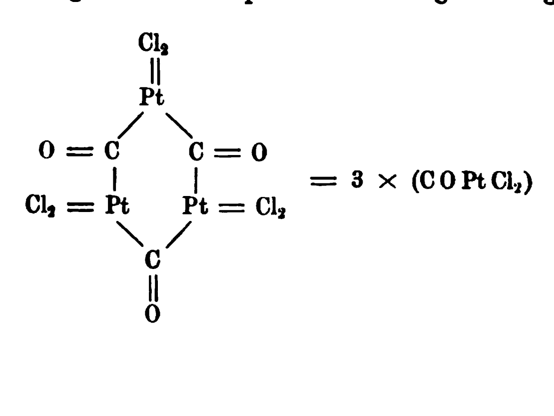
bindung unter geeigneten Verhältnissen Oxalsäure, die dritte möglicher Weise Mesoxalsäure liefert. — Die moderne Chemie bedarf dessen nicht, die Constitution einer neuen Verbindung ist auch ohne Kenntniss ihrer Derivate leicht fest zu stellen.

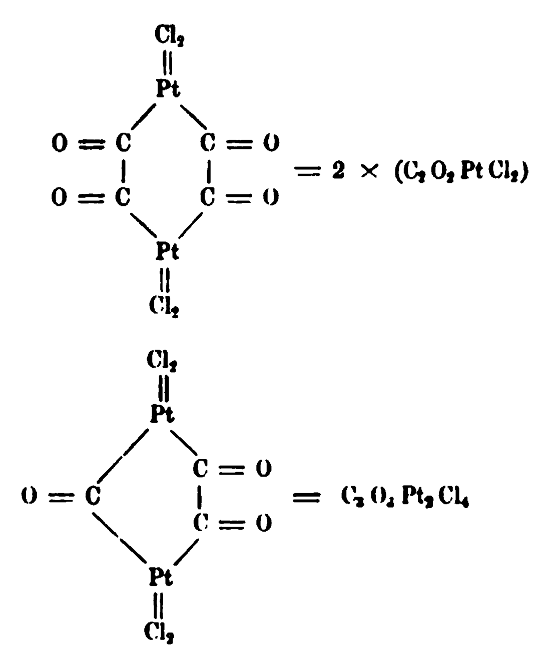
Hat Herr Schützenberger und haben die modernen Chemiker, welche ebenso verfahren, wirklich keine Ahnung davon, dass man solche sogenannte Constitutionsformeln beinahe im Schlafe construirt, dass dieselben über die wirkliche Constitution gar Nichts aussagen, dass es überhaupt ganz unmöglich ist, aus so wenigem thatsächlichen Material über die chemische Constitution jener drei merkwürdigen Verbindungen mehr als eine vage Vermuthung zu schöpfen?

Um die Elasticität der Structurformeln der sogenannten Bindungschemie auf die Probe zu stellen, habe ich gleich nach dem ersten Durchlesen der Schützenberger'schen Abhandlung die von ihm aus seinen Analysen abgeleiteten drei Formeln:

$$CO\ PtCl_2$$
$$C_2O_2\ PtCl_2$$
$$C_3O_3\ PtCl_4$$

meinem Amanuensis, welchem der Gegenstand noch völlig fremd war, und dem ich bloss mittheilte, dass die betreffenden Verbindungen aus Platinchlorür und Kohlenoxyd erhalten seien, mit dem Auftrage gegeben, mir damit drei schöne Structurformeln zu machen. Schon nach einer halben Stunde legte mir derselbe folgende Zeichnungen als Ergebniss seiner Speculation zur Begutachtung vor:





Das letzte Schema stimmt, wie man sieht, mit dem von Schützenberger entworfenen überein; bei den beiden ersten hat meinem Amanuensis offenbar der sechsgliedrige Benzolring vorgeschwebt, und ich bekenne, dass mir, wäre ich moderner Chemiker, diese Formulirung besser gefallen würde als die von Schützenberger, zumal keine Thatsache vorliegt, welche die Verdreifachung resp. Verdoppelung der Formeln verbietet.

Man sieht, die moderne Bindungschemie leistet Unglaubliches: Man stellt durch die Elementaranalyse die atomistische Zusammensetzung einer neu entdeckten Verbindung fest, von der man höchstens zu wissen braucht, wie sie entstanden ist, und bestimmt sodann mit Hülfe der Atomigkeitslehre die Constitution derselben, was man noch bequemer durch einen Gehülfen besorgen lassen kann.

Was heisst in der modernen Chemie „chemische Constitution"? Ich habe mich eifrigst bemüht, darüber klar zu werden, aber vergebens, denn die Definition dieses Begriffs lautet bei verschiedenen Chemikern verschieden und ist oft noch dazu unklar.

Berzelius hat zuerst empirische und rationelle Zusammensetzung, empirische und rationelle Formeln unterschieden. Die Ermittelung der empirischen Zusammensetzung geht nicht weiter, als bis zur Kenntnissnahme von der Zahl der das Molekül einer Verbin-

dung zusammensetzenden elementaren Atome; in diesem Sinne wird die empirische Zusammensetzung der Benzoësäure durch die empirische Formel $C_7H_6O_2$ ausgedrückt. — Unter rationeller Zusammensetzung, gleichbedeutend mit chemischer Constitution, hat Berzelius die Zusammensetzung verstanden, deren Erforschung die Erkenntniss der näheren Bestandtheile einer Verbindung, oder, der darin vorhandenen Atomgruppen, der zusammengesetzten Radicale, erstrebt. Die solche Vorstellungen ausdrückenden Formeln, z. B. die für das Essigsäurehydrat: $(CH_3)CO.O.H$, hat Berzelius rationelle Formeln genannt [1]).

Die Bezeichnungen: chemische Constitution und rationelle Zusammensetzung, haben neuerdings einigen Chemikern nicht mehr gefallen, und so hat u. A. Butlerow den Namen „chemische Structur" eingeführt. Wenn indess derselbe sagt [2]): „Offenbar ist eigentlich die Constitution im Sinne Kolbe's [3]) das, was oben chemische Structur genannt wurde," so ist das ein Irrthum. Butlerow (l. c. S. 36) nennt chemische Structur „die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der elementaren Atome in einem Molekül". — Er behauptet S. 68, ich habe in meinem Lehrbuche der Chemie keine ganz klar ausgesprochene Definition des Begriffes „chemische Constitution" gegeben, sagt aber gleich weiter, ich verstehe darunter „die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte."

Ich vermag über die Art und Weise, wie die elementaren Atome in einem Molekül sich gegenseitig binden, mir keine Vorstellung zu machen, noch werden die Chemiker überhaupt jemals eine davon gewinnen. Gerade an der Stelle, von welcher Butlerow meint, ich habe mich über das, was ich unter chemischer Constitution verstehe, nicht ganz klar ausgesprochen [4]), habe ich deutlich gesagt: „wir werden allerdings durch unsere Forschungen über die chemische Constitution der Körper niemals eine klare Anschauung von der Art und Weise gewinnen, wie die einzelnen Atome gegen einander gelagert sind, aber welche Functionen einzelne Atome oder Atomgruppen anderen gegenüber in den organischen Verbindungen haben, bleibt dem geistigen Auge nicht verhüllt."

---

[1]) Einige Chemiker haben später die empirischen Umsetzungsformeln rationelle Formeln genannt, und dadurch unnöthiger Weise zu Missverständnissen Veranlassung gegeben.

[2]) Butlerow, Lehrbuch der organischen Chemie, deutsche Ausgabe 1868, S. 67.

[3]) d. h. Berzelius's, in dessen Schuhen ich hier stehe. H. K.

[4]) Mein Lehrbuch der organischen Chemie, 1, 13.

Wenige Zeilen vorher habe ich mich über unsere Aufgabe, die chemische Constitution oder, was gleichbedeutend ist, die rationelle Zusammensetzung der Verbindungen zu erforschen, mit folgenden Worten ausgesprochen:

„Ehe wir die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen, d. h. die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte, nicht genau erforscht haben, ist jedes weitere Vorgehen in der Wissenschaft unmöglich. Die nächste und wichtigste Aufgabe der organischen Chemie ist daher die Erforschung der die organischen Verbindungen zusammensetzenden näheren Bestandtheile, überhaupt die Frage nach der rationellen Zusammensetzung derselben."

Wie Butlerow nach Kenntnissnahme dieser Worte, welche, meine ich, nicht misszuverstehen sind, behaupten kann, das, was ich chemische Constitution nenne, falle zusammen mit dem, was er mit dem Wort Structur bezeichnet, ist mir unbegreiflich. Ich meinerseits muss mich entschieden dagegen verwahren.

Ich habe oben gesagt, dass das Wort „chemische Constitution resp. Structur" von den Chemikern in verschiedenem Sinne gebraucht und verschieden definirt wird; ich lasse als Beweis hier eine Zusammenstellung der Aussprüche mehrerer Chemiker über diesen Gegenstand folgen:

Gerhardt [1]) sagt: „la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le veritable arrangement de leurs atomes."

Kekulé [2]): „Die Constitution d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung."

Butlerow [3]): „chemische Structur, d. i. die Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung der elementaren Atome in einem Molekül."

Heintz [4]): „chemische Structur, d. i. die Beschaffenheit chemischer Verbindungen, wonach sie Elemente enthalten, die verschieden fest aneinander gekettet sind."

Derselbe [5]): „chemische Structur ist die Beschaffenheit der chemischen Verbindungen, welche sie vermöge der relativen Entfernung ihrer Atome von einander erlangen."

v. Gorup-Besanez [6]): „chemische Constitution, d. i. die Lagerung der Atome, die Gruppirung derselben in dem Molekül einer

---

[1]) Traité de Chimie organique 1856, **4**, 561.

[2]) Lehrbuch der organischen Chemie, 1861, **1**, 157 und 158.

[3]) Lehrbuch der organischen Chemie, deutsche Ausgabe, S. 36.

[4]) Ann. Chem. Pharm., **132**, 22.

[5]) Daselbst.

[6]) Lehrbuch der organischen Chemie, dritte Aufl. 1868, S. 6.

chemischen Verbindung, worüber wir aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen Anschauung gewinnen."

Erlenmeyer[1]): „Unter der relativen Constitution einer chemischen Verbindung verstehen wir die relative Zusammenfügungsweise der Affinivalente ihrer Elementarbestandtheile."

Derselbe[2]): „Constitution der Körper, d. h. die Aneinanderfügungsweise der Elementarbestandtheile der Körper."

Derselbe[3]): „Constitution, d. h. die Ruhelage der Bestandtheile der Körper."

Schützenberger[4]) endlich scheint unter chemischer Constitution der Körper die Zusammensetzungsweise zu verstehen, zu deren Ermittelung die Anwendung der Atomigkeitslehre genügt.

Welchen Sinn hat nun eigentlich das Wort: chemische Constitution? — Ich antworte: jeden möglichen, zum Theil selbst unfasslichen Sinn, nur nicht den, in welchem dieses Wort von Berzelius gebraucht ist.

Berzelius nannte einst die Erforschung der chemischen Constitution die höchste Aufgabe der Chemie. Merkwürdig, der Eine löst dieses höchste Problem mit Leichtigkeit, ja spielend mittelst der Atomigkeitslehre, und Andere, welche unter Constitution die Lagerung der Atome verstehen, welche gar von einer topographischen Lagerung der Atome reden, stellen sich Aufgaben, deren Lösung unmöglich ist.

Von den Chemikern, welche die Worte: Lagerung, Aneinanderfügungsweise, Art und Weise der Bindung, relative Entfernung. Ruhelage der Atome häufig gebrauchen, welche von der einen und von der anderen Seite eines Moleküls reden (Kekulé), oder gar die Ortsveränderung der Atome in einer Verbindung ergründen wollen (Erlenmeyer), haben Einige die wirklich räumliche Lagerung im Sinne, Andere verwahren sich hiergegen, noch Andere stellen ihre Sätze auf Schrauben. Sie dürfen sich wahrlich nicht beklagen, wenn sie missverstanden werden; sie tragen selbst die Schuld davon.

Wenn mich Jemand versichert, er denke nicht an die Lagerung im Raume, wenn er von der Lagerung der Atome spreche, so glaube

---

1) Lehrbuch der organischen Chemie 1867, S. 65.

2) Die Aufgabe des chemischen Unterrichts; Rede, gehalten in der öffentlichen Sitzung d. k. Akademie der Wissenschaften zu München 1871. Separatabdruck S. 7.

3) Ebendaselbst S. 10. — Erlenmeyer hat dem Separatabdruck noch $7\frac{1}{2}$ Seiten lange Anmerkungen angefügt, welche eine Kritik meiner theoretisch-chemischen Ansichten enthalten. Ich will diese Kritik aus Rücksicht auf den Verfasser mit Stillschweigen übergehen.

4) Journal f. prakt. Chem. [2], 4, 169.

ich ihm das [1]); aber ich habe das Recht zu behaupten, dass das Wort Lagerung ein schlecht gewähltes sei; ich wenigstens kann mir von der Lagerung der Theile eines Dinges und von der Structur eines Körpers keine Vorstellung machen, wenn ich dabei vom Räumlichen abstrahiren soll. Eben so wenig kann ich mir eine Ortsveränderung denken, ohne einen Ort, ohne einen Raum, in welchem die Ortsveränderung statt haben soll.

Weshalb gebrauchen die Chemiker, welche, indem sie von Lagerung und Aneinanderfügungsweise der Atome, von der Art und Weise ihrer Bindung, von der Structur sprechen, damit nicht die räumliche Lagerung etc. verstanden wissen wollen, diese so leicht misszuverstehenden Ausdrücke? weshalb wählen sie nicht andere unzweideutigere Bezeichnungen?

Es ist nicht schwer zu verstehen, wie es kommt, dass gerade in neuerer Zeit eben jene Worte so oft gebraucht werden. Das datirt von der Zeit, wo man angefangen hat, sich die Atome auf Papier zu zeichnen, und so sich bildliche Darstellungen von einer möglichen Gruppirung derselben zu machen. Diese bildlichen Darstellungen erweckten unbewusst Vorstellungen von der Lagerung, Bindungsweise etc. der auf dem Papier zur Anschauung gebrachten Atome, wodurch eben diese Worte den Chemikern, die solche Bilder entwarfen, mehr und mehr geläufig wurden, ohne dass sie Schlimmes dabei dachten. — Solche Bilder verschiedener Art findet man u. A. in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie **1**, 160, 162, 164 ff.; **2**, Tafeln zu S. 498 ff., auch S. 515, 672 und 744; ferner in Chem. Soc. J. 1865 [2] **3**, 232 ff. und an vielen anderen Orten. Dahin gehören ebenfalls die Zeichnungen, welche die Verkettung der Atome veranschaulichen sollen, so wie die Mehrzahl der Structurformeln, deren eine ich S. 471 u. 472 besprochen habe.

Ist es zu verwundern, wenn junge Chemiker, welche sehen, dass die Lehrbücher, aus denen sie sich unterrichten, von solchen Structurformeln mit den wunderbarsten Bindungen strotzen, allmählich glauben, eben so seien die Atome gelagert und aneinandergefügt, wie die Zeichnungen es darstellen, und sie könnten sich von der Art und Weise der Bindung und über die Ortsveränderungen der Atome wirkliche Vorstellungen machen?

---

[1]) Anders macht es Erlenmeyer, welcher, obgleich ich oft wiederholt deutlich ausgesprochen habe, dass ich alle Versuche, die räumliche Lagerung der Atome in einer Verbindung zu ermitteln, für vergeblich halte, doch kein Bedenken getragen hat zu versichern, meine Betrachtungsweisen seien gewiss nichts anderes, als Versuche, die räumliche Lagerung der Atome zu bestimmen. (Zeitschrift für Chemie, 1863, **6**, 22.)

Es ist hohe Zeit, dass die moderne Chemie auf der schiefen Ebene, auf welche sie durch den Wahn, man könne die Structur der chemischen Verbindungen und die Lagerung der Atome erforschen, gerathen ist, inne hält, und dass man zu vermeinen aufhört, die Anwendung der Atomigkeitslehre genüge, damit die Constitution der chemischen Verbindungen zu ergründen.

Aus der Erkenntniss, dass jedem Elemente eine bestimmte höchste Sättigungscapacität (Atomität) inne wohnt, hat sich der Lehrsatz entwickelt, dass, wenn dieser Sättigungscapacität Genüge geleistet ist, dass also wenn Kalium sich mit einem Atom Chlor verbunden hat, oder wenn Kali und Schwefelsäure einander völlig neutralisirt haben, die resultirenden Verbindungen, weil sie keine freien, ungebundenen Affinitäten mehr haben, auch keine Affinitäten mehr äussern, und darum sich nicht weiter mit anderen Körpern verbinden können.

Dieser fundamentale Lehrsatz der modernen Chemie ruht auf schwachen Füssen; er ist eben falsch.

Wir wissen, dass das Chlorkalium, worin keins der beiden einwerthigen Elemente nach ihrer Vereinigung freie Affinität mehr hat, sich dennoch mit anderen Körpern verbindet, dass es sich mit Platinchlorid, wie eine Base mit einer Säure, zu einem sehr beständigen neuen Salz vereinigt; wir wissen, dass in ähnlicher Weise schwefelsaures Kali mit anderen schwefelsauren Metallsalzen stabile sogenannte Doppelsalze giebt, dass endlich eine zahllose Menge neutraler Salze, in denen der Bindungschemiker keine freien Affinitäten mehr zu entdecken im Stande ist, mit Wasser, Halhydratwasser und Krystallisationswasser, zusammentreten, wovon einzelne Moleküle, z. B. das Halhydratwasser im Kupfervitriol, sogar mit starker Affinität festgehalten werden.

Wer nicht im Vorurtheil der exclusiven Atomigkeitslehre befangen ist, wird aus diesen und zahlreichen anderen ähnlichen Beobachtungen folgern, dass es für den Chemiker noch etwas mehr zu ergründen giebt, als wie die Atome der Elemente gemäss dem Atomitätsgesetze aneinander gekettet sind, und dass die Atomigkeitstheorie nicht ausreicht, die chemische Constitution der Verbindungen zu erforschen.

Ich höre hier mir zurufen, die Verbindungen des Chlorkaliums mit Chlorplatin, die des schwefelsauren Kalis mit schwefelsaurem Eisenoxydul, die der Salze mit Krystallwasser und Halhydratwasser sind ja molekulare Verbindungen!

Das ist freilich ein Wort und klingt sogar recht gelehrt, aber es ist eben nur ein Wort, wie jenes, von dem der Dichter sagt: „wo die Begriffe fehlen, da stellt ein Wort zu rechter Zeit sich ein."

Man täusche sich nicht, mit diesem Worte erklärt man Nichts, am wenigsten, wie es kommt, dass zwei Körper, welche ihrer Zusammensetzung nach gemäss der Atomigkeitstheorie keine freien Affinitäten mehr haben, solche dennoch äussern und sich deshalb chemisch verbinden. — Fügen wir uns der Macht der Thatsachen und machen wir uns mit dem Gedanken vertraut, dass die Atomigkeitstheorie nicht unfehlbar ist, nicht alles erklärt.

Die Erforschung der chemischen Constitution (rationellen Zusammensetzung) der Verbindungen bleibt nach wie vor, was Berzelius[1]) schon vor 25 Jahren aussprach, die höchste Aufgabe der Chemie, und ich führe mit Rücksicht auf die Leichtigkeit, womit die modernen Chemiker die Constitution der Körper zu erfassen vermeinen, hier noch folgende Worte an, welche Berzelius jenem Ausspruch unmittelbar folgen lässt. Derselbe sagt:

„Bei Versuchen, um zur Kenntniss von der rationellen Zusammensetzung der Körper zu gelangen, kann man niemals genug Vorsicht in den Schlüssen, genug Gründlichkeit in den Urtheilen und genug Vielseitigkeit in den Beweisen anwenden. Die Wissenschaft leidet und wird noch lange leiden an erdichteten rationellen Formeln lebhafter Phantasien, für welche Formeln kein weiterer Beweis existirt, als dass ihnen nicht durch die empirischen widersprochen wird.“ —

Man hat mir vorgeworfen, ich habe mich nicht deutlich genug darüber ausgesprochen, was ich unter chemischer Constitution verstehe. Mit Verweisung auf das schon S. 541 ff. darüber Gesagte bemerke ich hier ausdrücklich, dass das Wort „chemische Constitution“ für mich noch heute dieselbe Bedeutung hat, in welcher dasselbe zuerst von Berzelius gebraucht ist; dass ich vollkommen auch mit Kopp übereinstimme, wenn er in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie, 2 Auflage 1863, S. 253 sagt: „als Untersuchung über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen bezeichnet man die Frage, welche näheren Bestandtheile man in den verschiedenen chemischen Verbindungen annehmen soll“, und dass ich über diese Frage gegenwärtig noch ganz dieselben Ansichten habe, welche ich vor zehn Jahren in dem 1861 erschienenen Hefte der zweiten Auflage des chemischen Handwörterbuchs, Bd. 2, dritte Abtheilung, Seite 188 bis 192 in dem Artikel „Constitution“ ausführlich dargelegt habe.

Ich lasse hier einen wörtlichen Abdruck dieses Aufsatzes folgen:

„Wie die chemischen Verbindungen die einzelnen Atome räumlich gelagert enthalten, wird dem leiblichen und geistigen Auge immer verbor-

[1]) Lehrbuch der Chemie, 5te Aufl. 1847, 4, 32.

gen bleiben. Gleichwohl können wir von ihrer chemischen Constitution, d. h. von ihren näheren Bestandtheilen und deren Functionen, bestimmte Anschauungen gewinnen. Es ist gewiss, dass die chemischen Körper ihre constituirenden Elemente nicht beliebig durch einander gewürfelt, sondern dass sie dieselben unter sich zu näheren Bestandtheilen verbunden enthalten, und dass ihre Natur eben so sehr von der Verschiedenheit der Verbindungsweise ihrer näheren Bestandtheile, wie von dem chemischen Charakter der entfernten elementaren Stoffe abhängt. Es ist nicht minder gewiss, dass jede chemische Verbindung im Zustande der Ruhe ihre entfernteren und näheren Bestandtheile immer in derselben Verbindungsweise enthält. Diese Wahrheiten bilden die Basis unserer Forschungen auf jenem Gebiete."

„Die Erforschung der rationellen Zusammensetzung, d. i. der chemischen Constitution, ist, nach Berzelius[1]), die höchste Aufgabe der Chemie; sie ist zugleich auch die schwierigste, wie sich schon daraus ergiebt, dass noch heute die Ansichten der Chemiker über die einfachsten Gegenstände weit auseinander gehen; sie erfordert ausser reichen Erfahrungen und grosser Vielseitigkeit der Beweisführung ausserordentliche Vorsicht in den Schlüssen, Gründlichkeit im Urtheile, und neben Combinationsgabe einen gewissen chemischen Tact. Die Frage, ob die Hydrate Wasser als solches enthalten oder nicht, ist, so leicht bei oberflächlicher Betrachtung ihre Beantwortung scheinen mag, noch immer nicht erledigt. So viel Wahrscheinlichkeit auch die Ansicht hat, dass im Schwefelsäurehydrat und im Kalkhydrat Wasser vorhanden ist, so kann doch die Thatsache, dass beide durch eine directe Vereinigung der betreffenden wasserfreien Oxyde mit Wasser entstehen, allein nicht als stricter Beweis dafür gelten, man würde sonst z. B auch Bleisuperoxyd und schweflige Säure, weil sie sich unmittelbar zu schwefelsaurem Bleioxyd vereinigen, für die näheren Bestandtheile dieses Salzes halten können."

„Noch viel grössere Schwierigkeiten hat die Untersuchung dieser Fragen auf dem Gebiete der organischen Chemie, wo es nur selten gelingt, die Verbindungen direct aus ihren Bestandtheilen zusammen zu setzen, und wo verschiedene Bildungsweisen der Körper und die noch viel mannigfacheren Zersetzungen die verschiedensten Deutungen zulassen."

„Den ersten Grund zu einer rationellen Behandlung dieser schwierigen Untersuchungen hat Berzelius durch seine in modificirter Form noch heute gültige Radicaltheorie und durch strenges Festhalten an dem von ihm zuerst aufgestellten Grundsatz gelegt, welchem auch die Radicaltheorie ihre Entstehung verdankt, nämlich dass die Erfahrungen, welche über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur gemacht sind und weiter gesammelt werden, der allein zuverlässige Leitfaden sind zur Beurtheilung der Verbindungsweise der Elemente in den organischen Stoffen."

„Auf dieser Basis haben sich die theoretisch-chemischen Ansichten rasch zu immer grösserer Vollkommenheit entwickelt. Wo man dieselbe verlassen hat, ist man jedesmal auf Irrwege gekommen, von denen stets und mit Erfolg wieder in die von Berzelius vorgezeichnete Bahn eingelenkt ist. Selbstverständlich erstrecken sich dieselben Meinungsverschiedenheiten, welche über die rationelle Zusammensetzung der unorganischen Verbindungen, z. B. über die obige Frage obwalten, ob die Hydrate Wasser enthalten oder nicht, auch auf die organischen Verbindungen, doch sind dieselben ohne wesentlichen Einfluss auf die weitere Frage nach der Natur der zusammengesetzten organischen Radicale. Denn mag man den Alkohol als Aethyloxydhydrat oder als Wasser betrachten, worin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Aethyl ersetzt ist, darin kommen beide Vorstellungen überein, dass Aethyl im Alkohol enthalten ist. Was aber

---

[1]) Lehrbuch der Chemie, 5. Auflage. 4, 32.

Aethyl ist und welche seine näheren Bestandtheile sind, bleibt weiter zu erforschen."

„So weit auch unsere Vorstellungen über die rationelle Constitution der verschiedenen Classen der chemischen Verbindungen und über die Natur der organischen Radicale gegenwärtig von denjenigen abweichen, welche noch vor zwanzig, ja vor zehn Jahren Geltung hatten, so hat doch nach wie vor die Radicaltheorie allgemeine Geltung behalten. In welcher Weise sie allmählich weiter ausgebildet ist, lässt sich an keinem Beispiele besser verfolgen, als an der Essigsäure."

„Diese Säure galt zuerst als das Trioxydhydrat des Acetylradicals, C_4H_3, von welchem man anfangs annahm, dass darin alle vier Kohlenstoffatome und andererseits die drei Wasserstoffatome gleichwerthig seien. Später erkannte man, dass Methyl einen Bestandtheil dieses Radicals ausmacht, und dass demnach zwei Atome Kohlenstoff eine andere Rolle spielen und andere Functionen haben, als die beiden im Methyl vorhandenen Kohlenstoffatome. Bald darauf lieferte Gerhardt durch die Entdeckung neuer Ammoniake mit sauerstoffhaltigen Säureradicalen den Beweis, dass auch die drei Sauerstoffatome der Essigsäure nicht gleichwerthig sind, dass vielmehr zwei derselben mit dem Acetyl, $(C_2H_3)C_2$, ein sauerstoffhaltiges Radikal: $(C_2H_3)C_2O_2$, bilden, und dass dieses als näherer Bestandtheil in der Essigsäure fungirt. Demgemäss galt die Essigsäure als das Monooxydhydrat eines aus 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Sauerstoff und 1 At. Methyl bestehenden Acetylradicals, welche Vorstellung indess bald noch eine weitere wesentliche Modification erfahren hat."

„Die in Folge von Frankland's Entdeckungen zuerst gewonnene Erkenntniss, dass Alkoholradicale an Stelle des Sauerstoffs, Chlors etc. in unorganische Verbindungen eintreten können, und dass z. B. die Kakodylsäure, welche man früher mit der arsenigen Säure verglich, auf die Zusammensetzung der Arsensäure bezogen werden muss, sofern zwei der fünf Sauerstoffatome der letzteren durch zwei Atome Methyl substituirt sind, hat zu der Vorstellung geführt, dass auch in der Kohlensäure ähnliche Substitutionen möglich seien, welche Idee durch Wanklyn's Entdeckung der directen Erzeugung von Essigsäure und Propionsäure aus Kohlensäure die vollste Bestätigung erhielt."

„Damit ist über die Constitution der Essigsäure wieder ein ganz neues Licht verbreitet, ohne dass dadurch die Richtigkeit der bisherigen Betrachtungsweise im Geringsten beeinträchtigt wird."

„Man sieht nun, welche Functionen die 2 Atome Kohlenstoff, die 2 Atome Sauerstoff und das Methylatom in der Essigsäure haben. Die ersten beiden: C_2O_2, bilden das Radical, welches die Essigsäure und Kohlensäure gemein haben, und das Methyl der Essigsäure nimmt die Stelle eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure ein, ohne übrigens durchaus dessen Functionen zu übernehmen, wie schon die verschiedene Basicität beider Säuren ausweist, welche überall von der Anzahl der extraradicalen Sauerstoffatome abhängt."

„Durch Erwägungen ähnlicher Art ist man weiter zu der Erkenntniss gelangt, dass auch im Aethyl und den kohlenstoffreicheren Alkoholradicalen nicht alle Kohlenstoffatome gleichwerthig sind, sondern dass ihre Verbindungen in ähnlicher Weise, wie die fetten Säuren, von der Kohlensäure deriviren, nämlich zwei weitere Sauerstoffatome der letzteren durch je zwei Wasserstoffatome vertreten enthalten."

„Die Bedeutung dieser Forschungen, welche die eigentliche Philosophie der Chemie bilden, wird gegenwärtig noch vielfach verkannt, und die Frage nach den näheren Bestandtheilen und deren Functionen in den chemischen Verbindungen mit dem Suchen nach der Erkenntniss der räumlichen Lagerung der Atome verwechselt. Die chemische Wissenschaft wird jetzt nicht mehr erheblich gefördert, wenn man sich darauf beschränkt, die chemischen Verbindungen rein schematisch in die drei Rubriken: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak einzureihen, und sich damit

begnügt, die Erkenntniss gewonnen zu haben, dass zusammengesetzte Radicale die Stelle der einzelnen Wasserstoffatome in jenen drei Typen einnehmen; die Chemie hat die höhere Aufgabe, zu erforschen, welche die näheren Bestandtheile dieser Radicale sind. Diese Frage lässt aber, wie schon Kopp[1]) bemerkt, jene Typentheorie offen."

„Um zur Erkenntniss der näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen zu gelangen, sind vor Allem immer möglichst vielfältige Erfahrungen theils über ihre Bildungsweisen, theils über ihre Zersetzungen zu sammeln, und nachdem man sich hieraus eine bestimmte Ansicht gebildet hat, ist mit Umsicht zu prüfen, ob diese Vorstellung in allen Consequenzen sich bewährt, und ob sie auch auf verwandte ähnliche Fälle anwendbar ist. Für die Richtigkeit der Annahme, dass Methyl ein constituirender Bestandtheil der Essigsäure sei, hatte die Bildung der letzteren aus Cyanmethyl und selbst die Abscheidung des Methyls bei der Elektrolyse des essigsauren Kalis allein nicht ausreichende Beweiskraft; es galt zu prüfen, ob die hieraus als nothwendige Consequenz sich weiter ableitende Hypothese hinreichenden Halt habe, dass auch die übrigen fetten und die analogen aromatischen Säuren dem Methyl ähnliche Radicale besitzen, und ob das gesammte chemische Verhalten der Essigsäure wie ihre verschiedenen Bildungsweisen damit gut in Einklang zu bringen seien. Die Untersuchung dieser Frage führte zu der weiteren Hypothese, dass auch Aldehyd, das Aceton, Grubengas, Kakodyloxyd etc., ja selbst der Alkohol und das ölbildende Gas Methyl enthalten."

„Hätten sich diese Schlussfolgerungen als irrig erwiesen, so würde damit auch die Annahme der Präexistenz des Methyls in der Essigsäure eben so sehr an Wahrscheinlichkeit verloren haben, wie sie gerade dadurch die Hauptstütze erhalten hat, dass jene Consequenzen der Reihe nach volle Bestätigung fanden."

„Welche Rolle die einzelnen Bestandtheile der organischen chemischen Verbindungen in denselben spielen, und welchen relativen Werth sie einander gegenüber haben, lässt sich übrigens nicht immer bloss aus dem chemischen Verhalten und ihren Bildungsweisen erkennen; es bedarf dazu ausserdem noch der sorgfältigen Vergleichung mit den einfacher constituirten unorganischen Verbindungen, als deren Abkömmlinge sie aufzufassen sind. Dass, um dies durch ein Beispiel zu erläutern, die beiden Chloratome in dem Chlorid der Chlorpropionsäure, $C_6H_4O_2Cl_2$, nicht gleichwerthig sind, giebt allein schon das Verhalten gegen Wasser kund. Aus seinem übrigen Verhalten, und namentlich aus seiner Beziehung zur Propionsäure, geht weiter unzweideutig hervor, dass das eine Chloratom im Radical steckt, wie die rationelle Formel $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}(C_2O_2)Cl$ ausdrücken mag. In welcher Beziehung aber das gechlorte Aethyl zu den übrigen Bestandtheilen jener Verbindung steht, und welche Rolle dasselbe darin spielt, lernt man allein durch den Vergleich mit der Zusammensetzungsweise der unorganischen Verbindungen (der Kohlensäure oder dem Chlorid der Kohlensäure) mit denen dasselbe analoge Zusammensetzung hat, und wovon es in letzter Linie abstammt."

„Wie man schon früher bei den organischen Basen erst durch die Vergleichung mit dem Ammoniak, wo die Verhältnisse wegen der Gleichwerthigkeit seiner drei Wasserstoffatome einfach sind, zu einer richtigen Anschauung ihrer Zusammensetzung gelangte, so ist nachher in gleicher Weise der constitutionelle Zusammenhang der Alkohole, Aldehyde, Acetone, der zugehörenden Säuren etc. nebst ihren mannigfachen Abkömmlingen dadurch klar geworden, dass man angefangen hat, sie als mittelbare und unmittelbare Abkömmlinge der Kohlensäure aufzufassen. Ein

[1]) Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie, im ersten Band von Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, S. 853.

Gleiches gilt von den Derivaten des Kohlenoxyds, der Schwefelsäure, schwefligen Säure, den organischen Arsen- und Antimonverbindungen u. a. m., deren chemische Constitution auch nur durch stricte Vergleichung mit deren unorganischen Prototypen in allen Details zu entziffern sein wird."

Meine in vorstehendem Aufsatze ausgesprochenen Ansichten über die Aufgaben der Chemie und über die Behandlung der Frage nach der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen haben sich bis heute in keinem wesentlichen Punkte geändert. Die einzige kleine Aenderung, die ich darin vorzunehmen haben würde, wenn ich den Aufsatz jetzt neu zu schreiben hätte, wäre die, welche durch die neuen Atomgewichte des Sauerstoffs und Kohlenstoffs nothwendig geworden ist. — Eben jene Grundsätze haben mich mehr als zwanzig Jahre immer gut geleitet und wiederholt vor Abwegen bewahrt, so neuerdings auch vor den Moden der modernen Chemie.

LXXII.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Chlorcitramalsäure.

Von H. Kolbe.

(Journal f. prakt. Chemie, Bd. 4, S. 322; 1871.)

Die von Carius beobachtete Bildung der von ihm „Chlorcitramalsäure" genannten Verbindung, durch Addition der Bestandtheile des Unterchlorigsäurehydrats in Form von 1 Atom Chlor und 1 Atom Hydroxyl zu der Citraconsäure, ist meines Erachtens durchaus analog der von Kekulé entdeckten directen Addition von Brom zu der nämlichen Säure. Wie hier Citradibrombrenzweinsäure entsteht, so bildet sich in jenem Falle Citra-oxychlorbrenzweinsäure.

Unter Hinweisung auf die in meinem Lehrbuch der organischen Chemie 2, 561 ff. 576 ff. über die chemische Constitution der Citraconsäure und verwandter Säuren ausgesprochene Ansicht, an welcher ich festhalte, betrachte ich die Chlorcitramalsäure ebenfalls als Abkömmling der Brenzweinsäure, d. h. als eine Brenzweinsäure, in de-

ren Propylenradical eins der sechs Wasserstoffatome durch Hydroxyl und ein zweites durch Chlor ersetzt ist [1]).

$$\underbrace{(C_3H_4)''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Citraconsäure}} + H_2 = \underbrace{(C_3H_6)''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Brenzweinsäure}}$$

$$\underbrace{(C_3H_4)''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Citraconsäure}} + Br_2 = \underbrace{C_3\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Citradibrombrenzweinsäure}}$$

$$\underbrace{(C_3H_4)''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Citraconsäure}} + HBr = \underbrace{C_3\left\{\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Citramonobrombrenzweinsäure}}$$

$$\underbrace{(C_3H_4)''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Citraconsäure}} + Cl,HO = \underbrace{C_3\left\{\begin{matrix}H_4\\HO\\Cl\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}}_{\text{Citraoxychlorbrenzweinsäure (Chlorcitramalsäure)}}$$

Ein Blick auf obige Gleichungen zeigt, wie einfach die Chlorcitramalsäure sich den interessanten Kekulé'schen Additionsproducten der Citraconsäure anreiht. — Auch ihr chemisches Verhalten steht damit im völligen Einklange. Carius' Citramalsäure würde ich im obigen Sinne für Oxybrenzweinsäure: $C_3\left\{\begin{matrix}H_5\\HO\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ ansprechen.

Ich warne die Chemiker, welche mit Citraconsäure arbeiten, vor dem Versuch, diese Säure mit liquider Untersalpetersäure zu erhitzen. In der Hoffnung, auf diese Weise Dinitrobrenzweinsäure zu erhalten, habe ich im vergangenen Sommer ungefähr 10 Grm. Citraconsäure mit flüssiger Untersalpetersäure im kleinen Ueberschuss in einer starken Glasröhre hermetisch eingeschlossen und in einem aus starkem Schmiedeeisen gefertigten Oelbade mit horizontal durchlaufenden, an beiden Enden offenen eisernen Röhren erhitzt.

Dasselbe hatte noch nicht die Temperatur von 100° erreicht, als eine so furchtbare Explosion erfolgte, wie ich nie zuvor erlebt habe. Von dem eisernen Rohr, worin die Glasröhre lag, waren nur

[1]) Welches der isomeren Propylene darin vorhanden ist, dürfte gegenwärtig noch nicht zu bestimmen sein.

noch die beiden seitlich aus dem Oelbehälter herausstehenden Enden übrig, das benachbarte eiserne Rohr war stark gebogen, der Oelbehälter selbst in viele Stücke zerrissen und das Zimmer demolirt, wie von einer geplatzten Granate. — Glücklicher Weise war im Augenblicke der Explosion Niemand in dem Zimmer anwesend.

LXXIII.

Zur Elektrolyse der Itaconsäure.

Von G. Aarland und E. Carstanjen.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. 4, S. 376; 1871.)

Die ungesättigten zweibasischen Säuren, Fumar- und Maleïnsäure, wurden 1864 von Kekulé [1]) in Bezug auf das Verhalten ihrer neutralen Kaliumsalze bei der Elektrolyse untersucht; dieser Chemiker beobachtete dabei das Auftreten von Acetylen und Kohlensäure am (+) Pol, während am (—) Pol Bernsteinsäure, und zwar aus beiden Säuren dieselbe Bernsteinsäure gebildet wurde. Kekulé liess unentschieden, ob das bei der Elektrolyse der zwei isomeren Säuren auftretende Acetylen identisch oder isomer sei, da es ihm an Material zur näheren Untersuchung fehlte, er glaubte einige Verschiedenheiten in dem Verhalten der beiden Gase zu beobachten.

Es scheint uns unzweifelhaft, dass wirklich zwei isomere Modificationen des Acetylen existiren können, und dass dieselben die Verschiedenheit der Fumar- und Maleïnsäure bedingen, wie Kolbe [2]) dies schon früher ausführlich erörtert hat. Es wäre gewiss vom höchsten Interesse, die beiden isomeren Acetylene darzustellen und einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen. Die Schwierigkeiten in der Beschaffung des Materials haben uns indess vorläufig auf die Darstellung und Untersuchung derselben verzichten lassen.

[1]) Ann. Chem. Pharm., **131**, 79.
[2]) Lehrb. d. org. Chem., **2**, 576 ff.

Diese Schwierigkeiten sind nun nicht vorhanden bei den zweibasischen ungesättigten Säuren, welche als Radical das nächst höhere Homologe des Acetylens, das Allylen, enthalten.

Auch vom Allylen kennen wir bisher nur eine Modification, während die Theorie deren mindestens drei erwarten lässt. Durch elektrolytische Zersetzung der isomeren Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure hoffen wir verschiedene Allylene zu erhalten.

Eine kurze Notiz von Kekulé[1]), nach welcher derselbe aus der mit Fumarsäure homologen Itaconsäure bis jetzt kein dem Acetylen ähnliches Gas (Allylen) erhalten konnte, hat uns nicht abgeschreckt, da Kekulé offenbar nur von einem vorläufigen Versuch spricht, welchen er, wie es scheint, seit jener Zeit (1864) nicht wiederholt hat. Wir haben mit der Elektrolyse der Itaconsäure begonnen und können darüber zunächst Folgendes mittheilen.

Eine vollständig gesättigte wässerige Lösung von itaconsaurem Kali wurde in dem von Kolbe (a. a. O.) beschriebenen Apparat durch einen mittelst 6 Bunsen'scher Elemente erzeugten Strom in der Weise elektrolysirt, dass das am (+) Pol entwickelte Gas, nachdem es mit concentrirter Kalilauge von Kohlensäure befreit war, ein System von aussen geschwärzter Woulf'scher Flaschen durchstreichen musste, welche mit einer concentrirten ammoniakalischen Silberlösung gefüllt waren. Es schied sich in demselben, sobald die Gasentwickelung in Gang kam, ein weisser flockiger Niederschlag ab, welcher mit grosser Hartnäckigkeit an den Glaswandungen haftete (eine Eigenschaft, welche Liebermann[2]) beim Allylensilber hervorhebt), und welcher, in feuchtem Zustande dem Licht dargeboten, sich sehr bald schwärzte. Unter dem Mikroskop zeigte sich der Niederschlag aus verfilzten feinen Nadeln bestehend. Beim Uebergiessen mit Mineralsäuren entwickelt er unter Aufbrausen den charakteristischen Geruch des Allylen. Um den Körper zur Analyse rein zu erhalten, wurde aus dem ursprünglichen Niederschlage Allylen frei gemacht und von Neuem in eine ammoniakalische Silberlösung geleitet; der hierbei ausgeschiedene schneeweisse Niederschlag wurde im Dunkeln bei 60 bis 70° rasch getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,178 Substanz gaben	0,174 AgCl	oder	0,1309 Ag,	entspr. 73,5 Proc. Ag
0,342 „ „	0,329 AgCl	„	0,247 Ag,	„ 72,5 Proc. Ag
0,188 „ „	0,169 CO_2	„	0,046 C und	
	0,046 H_2O	„	0,00511 H,	entspr. 24,4 Proc. C und 2,70 Proc. H

[1]) Ann. Chem. Pharm., **131**, 88. [2]) Ann. Chem. Pharm., **135**, 269.

Die Formel C_3H_3Ag (Allylensilber) verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
C_3	36	24,4	24,4	—	—
H_3	3	2,04	2,7	—	—
Ag	108	73,56	—	73,5	72,5
	147	100,00			

Die Itaconsäure scheint bei der Elektrolyse ganz glatt zu zerfallen, wenigstens haben wir bis jetzt am (+) Pol ausser Kohlensäure und Allylen keine anderen gasförmigen Producte, weder Kohlenoxyd noch Propylen auffinden können. Ob Malonsäure auftritt, zu welcher nach Berthelot Allylen leicht oxydirt wird, hoffen wir später zu constatiren. Am (—) Pol erwarten wir die Entstehung von Brenzweinsäure.

Wir wollen mit dieser kurzen Notiz nur das Entstehen von Allylen bei der Elektrolyse der Itaconsäure constatirt haben, um uns das Recht auf die weiteren etwas zeitraubenden Arbeiten über isomere Allylene zu wahren.

LXXIV.

Ueber monochloressigsaures und amidoessigsaures Phenol.

Von E. W. Prevost.

(Journal für prakt. Chemie [2]. Bd. 4, S. 379; 1871.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kolbe habe ich unlängst folgende Versuche ausgeführt. — Phenol wurde mit Chloracetylchlorid: $C_2H_2ClO.Cl$, behandelt und das Gemisch so lange erhitzt, als noch Chlorwasserstoffsäure fortging. Bei nachheriger Destillation wurde das zwischen 230 und 235° C. übergehende Product gesondert aufgefangen. Die alkoholische Lösung dieses Destillats schied beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure seideglänzende Nadeln ab von der Zusammensetzung: $C_6H_5.O.(C_2H_2ClO)$, d. i. monochloressigsaures Phenol:

0,2665 Grm.	gaben	0,579 Grm.	CO_2	und	0,127 Grm.	H_2O
0,127 „	„	0,260 „	CO_2	„	0,055 „	H_2O
0,2295 „	„	0,578 „	CO_2	„	0,114 „	H_2O
0,1665 „	„	0,0345 Grm.	Chlor			
0,3385 „	„	0,0714 „	„			
0,3545 „	„	0,099 „	„			

	Berechnet		Gefunden		
C_8	96	56,3	55,8	55,8	55,8
H_7	7	4,1	4,7	4,8	4,8
Cl	35,5	20,8	20,8	21,1	20,8
O_2	32	18,8	—	—	—
	170,5	100,0			

Das monochloressigsaure Phenol riecht nach Phenol, reagirt sauer, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 40,2°.

Wird die Verbindung mit alkoholischer Lösung von Ammoniak in einem hermetisch verschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, so setzt sich daraus beim nachherigen Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab. Ich habe dieselben in Wasser gelöst, und eine Zeit lang mit Bleioxydhydrat digerirt, hierauf aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat erst im Wasserbade eingeengt, hernach über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Die so gewonnenen Krystalle sind amidoessigsaures Phenol: $C_6H_5 . O . (C_2H_2, H_2N, O)$. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

0,2013 Grm.	gaben	0,4674 Grm.	CO_2	und	0,110 Grm.	H_2O
0,2521 „	„	0,584 „	CO_2	„	0,140 „	H_2O
0,187 „	„	0,432 „	CO_2	„	0,105 „	H_2O
0,3025 „	„	27,9 Cbc.	Stickstoff			
0,4224 „	„	31,8 „	„			

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung:

	Berechnet		Gefunden		
C_8	96	63,6	63,1	63,2	63,1
H_9	9	5,9	6,1	6,2	6,2
N	14	9,3	9,4	9,4	
O_2	32	21,2			
	151	100,0			

Das amidoessigsaure Phenol krystallisirt in weissen Nadeln, reagirt schwach sauer, ist löslich in Wasser, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 129,5° fängt es an zu erweichen; mit steigender Temperatur nimmt es eine dunklere Farbe an, erfährt jedoch bei 133° keine weitere merkliche Veränderung. Stärker erhitzt erleidet es schliesslich Zersetzung.

LXXV.

Muthmaassliche Existenz zweier Kohlenoxysulfide.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 4, S. 381; 1871.)

Wenn ich die Grundsätze der modernen Bindungschemie richtig verstehe, so können je ein Atom Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel bei ihrer Vereinigung nur eine einzige Verbindung, das Kohlenoxysulfid, geben. Ich theile diese Ansicht nicht, bin vielmehr der Ueberzeugung, dass zwei verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung des Kohlenoxysulfids möglich sind, nämlich neben dem eigentlichen Kohlenoxysulfid, d. i. der Verbindung des Kohlensäureradicals CO mit 1 At. Schwefel: (CO)S, noch die Schwefelkohlensäure, mit welchem Namen ich die mit jener isomere Verbindung bezeichne, welche das Radical des Schwefelkohlenstoffes (CS) mit ein Atom Sauerstoff verbunden = (CS)O enthält.

Wenn, wie ich vermuthe, das aus Schwefelcyankalium durch Behandlung mit Schwefelsäure entstehende Kohlenoxysulfid Kohlenoxyd und Schwefel enthält, wobei der Zersetzungsprocess nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} S''}_{\text{Schwefelcyan-wasserstoff}} + (SO_2)\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2O = (SO_2)\begin{matrix}O(H_4N)\\OH\end{matrix} + \underbrace{(CO)\,S''}_{\text{Kohlenoxy-sulfid}}$$

so lässt sich erwarten, dass das jenem Schwefelcyankalium und Schwefelcyanwasserstoff isomere geschwefelte cyansaure Kali, resp. das ge-

schwefelte Cyansäurehydrat: $\left.\begin{matrix}CS'' \\ H\end{matrix}\right\}N$ bei gleicher Behandlung die dem Kohlenoxysulfid isomere Schwefelkohlensäure liefert:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Isoschwefelcyanwasserstoff}} + (SO_2)\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix} + H_2O = (SO_2)\begin{matrix}O(H_4N) \\ OH\end{matrix} + \underbrace{(CS)O}_{\text{Schwefelkohlensäure}}$$

Weiter ist voraus zu sehen, dass die durch Einleiten des Kohlenoxysulfids in alkoholische Kalilauge entstehende Verbindung: $(CO)\begin{matrix}SK \\ OC_2H_5\end{matrix}$ bloss isomer, nicht identisch mit derjenigen sei, welche Debus aus dem Xanthogensäureäther durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhalten hat, von der Zusammensetzung:

$(CS)\begin{matrix}OK \\ OC_2H_5\end{matrix}$, wo der Process im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$(CS)\begin{matrix}SC_2H_5 \\ OC_2H_5\end{matrix} + KOH = (CS)\begin{matrix}OK \\ OC_2H_5\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\}S$$

Vergleichende Versuche über diese beiden Körper sind schon von Bender[1]) angestellt, welcher ihre Identität für zweifellos hält. Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass Bender nur die eine, aus dem Kohlenoxysulfid bereitete, selbst in Händen gehabt hat, dass derselbe ferner von vorn herein an die Verschiedenheit beider Körper nicht geglaubt zu haben scheint, und dass er darum auch die mehrfachen Abweichungen der Angaben von Debus von seinen eigenen Beobachtungen vielleicht zu sehr unterschätzt hat.

Ich erachte es demnach als ein nicht überflüssiges noch undankbares Unternehmen, die angedeuteten Punkte einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Hr. Salomon hat es übernommen, darüber Versuche anzustellen, deren Ergebnisse, mögen sie meiner Ansicht günstig oder ungünstig sein, später in diesem Journal veröffentlicht werden sollen.

---

1) Ann. Chem. Pharm., **148**, 140.

LXXVI.

Ueber Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 4, S. 412; 1871.)

Durch seine thermochemischen Untersuchungen hat Julius Thomsen u. a. für die Schwefelwasserstoffsäure höchst bemerkenswerthe Resultate gewonnen, welche er, so weit sie für die Frage nach der Basicität des Schwefelwasserstoffs hier in Betracht kommen, in folgenden Sätzen zusammenfasst [1]):

„Wenn ein Aequivalent Natron, Baryt oder Ammoniak in wässeriger Lösung mit in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so steigt die Wärmeentwickelung proportional der Säuremenge, bis diese zwei Aequivalente beträgt. Eine Vermehrung über zwei Aequivalente hinaus bringt keine bemerkenswerthe Aenderung der Neutralisationswärme hervor."

„Die durch Neutralisation der Schwefelwasserstoffsäure mit Baryt, Natron und Ammoniak entwickelte Wärme ist um ein Constantes kleiner als diejenige, welche die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit den genannten Basen begleitet."

„Die Schwefelwasserstoffsäure ist als eine einbasische Wasserstoffsäure zu betrachten von der Formel: H.SH, in welcher nur das eine Aequivalent Wasserstoff sich auf nassem Wege durch Barium, Natrium oder Ammonium ersetzen lässt."

„Die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser, z. B. Schwefelnatrium, sind als Mischungen von Hydraten und Sulfhydraten zu betrachten; in wässeriger Lösung existiren die Schwefelmetalle nur als Sulfhydrate von der Formel: R.SH. Das Radical SH vertritt die Stelle des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure."

„Aus der Analogie des Schwefelwasserstoffs mit dem Wasser folgt, dass das Wasser ebenfalls als eine einbasische Säure zu betrachten ist, und dass die rationelle Formel des Wassers H.OH sein muss, ganz in Analogie mit den herrschenden Ansichten der neueren Chemie." (?)

---

[1]) Pogg. Annn. 1870, 140, 528 ff.

Es giebt in der Chemie eine Menge Dinge, welche von dem einen Standpunkt aus betrachtet vollkommen klar zu liegen scheinen, die aber, wenn wir ihnen gegenüber einen anderen Standpunkt wählen, ein anderes Ansehen haben. So geschieht es nicht selten, dass, wo der Physiker und der Chemiker ein und denselben Gegenstand bearbeiten, beide zu abweichenden Resultaten gelangen; so auch im obigen Falle.

Thomsen hat als Physiker aus seinen thermochemischen Untersuchungen über Schwefelwasserstoff gefolgert, dass derselbe eine einbasische Säure sei, und dass darin der mit 1 At. Wasserstoff in Verbindung gedachte Atomcomplex (SH) die Stelle des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure vertrete, dass somit die Schwefelmetalle in wässeriger Lösung nur als Sulfhydrate existiren.

Weit entfernt, die Richtigkeit der von Thomsen gemachten sehr sorgfältigen Beobachtungen anzweifeln zu wollen, und bei voller Würdigung der hohen Wichtigkeit der Beleuchtung chemischer Fragen von Seiten des Physikers, kann ich als Chemiker mit den von Thomsen aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlussfolgerungen mich doch nicht durchaus einverstanden erklären.

Wenn Thomsen den Satz aufstellt, dass die löslichen Schwefelmetalle in wässeriger Lösung nur als Sulfhydrate existiren, so steht damit die längst bekannte Thatsache im Einklange, dass festes Einfach-Schwefelbarium nach dem Auskochen mit Wasser und beim Erkalten der heissen Lösung Krystalle von Bariumsulfhydrat und Bariumoxydhydrat giebt, und doch ist jener Satz meiner Ansicht nach nur bedingt richtig.

Leitet man in 1 Vol. starker Natronlauge so lange Schwefelwasserstoff, als davon noch aufgenommen wird, und bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, und mischt man dem ein gleich grosses Volumen derselben Natronlauge hinzu, so setzen sich aus dieser Salzlösung bekanntlich beim Stehen grosse regelmässig ausgebildete Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben enthalten Krystallwasser, und werden allgemein als Verbindung von Einfach-Schwefelnatrium mit 9 Molekülen Krystallwasser $= Na_2S + 9H_2O$ angesehen. Man kann sie freilich auch als Doppelverbindung von Natriumsulfhydrat und Natriumoxydhydrat plus 8 Mol. Wasser $= NaSH + NaOH + 8H_2O$ betrachten. — Jedenfalls würde die wässerige Lösung derselben nach Thomsen's Auffassung ein Gemenge von Natriumsulfhydrat und Natriumoxydhydrat enthalten.

Wäre diese Annahme richtig, so stände zu erwarten, dass eben jene wässerige Lösung beim Erhitzen mit einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kali Aethylsulfhydrat und nicht Einfach-Schwefeläthyl liefert. In der That gewinnt man durch Kochen verdünnter

wässeriger Lösungen jener Körper im Destillat neben Einfach-Schwefeläthyl reichliche Mengen von Mercaptan, durch seinen Geruch und niedere Siedetemperatur von ersterem leicht zu unterscheiden und auch zu trennen.

Diese schon früher bekannte Wahrnehmung gab Veranlassung, dass einer meiner Schüler, Hr. Müller, besondere Versuche anstellte, um zu erfahren, ob und in welchem Grade die Verdünnung der auf einander einwirkenden wässerigen Lösungen von Schwefelnatrium und ätherschwefelsaurem Kali auf die Mengenverhältnisse des resultirenden Mercaptans und Einfach-Schwefeläthyls influiren.

Ich lasse hier ein kurzes Referat jener Versuche folgen:

328 Grm. krystallisirtes ätherschwefelsaures Kali in 525 Grm. Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, wurden in eine Retorte zum Sieden gebracht. In diese siedende Flüssigkeit tropfte mittelst einer Trichterröhre langsam eine Lösung der äquivalenten Menge von krystallisirtem Schwefelnatrium, nämlich 240 Grm. in 225 Grm. Wasser, ein, von welchem schliesslich noch ein kleiner Ueberschuss genommen wurde.

Die Menge des mit dem Wasser übergehenden, durch Decantation davon getrennten Oeles betrug 72 Grm., d. i. 80 Proc. der zu 90 Grm. berechneten Ausbeute an Schwefeläthyl. Aus diesen 72 Grammen konnten durch fractionirte Destillationen nur 40 Grm. reines Schwefeläthyl abgeschieden werden; die übrigen 32 Grm. waren etwas Schwefeläthyl enthaltendes Mercaptan. — Die Ausbeute an reinem Schwefeläthyl betrug demnach nur 55 Proc. der Menge des überhaupt gewonnenen Rohproducts.

Für den zweiten ebenso geleiteten Versuch wurden concentrirtere Lösungen angewandt, nämlich 250 Grm. ätherschwefelsaures Kali in 83 Grm. heissen Wassers gelöst, und 183 Grm. krystallisirtes Schwefelnatrium in 42 Grm. Wasser, von welcher letzteren Lösung schliesslich noch etwa 50 Grm. im Ueberschuss zugesetzt wurden.

Statt der berechneten Menge Schwefeläthyl, nämlich statt 68 Grm. wurden bei diesem Versuche 56 Grm. des öligen Rohproducts erhalten, also ungefähr 82 Proc. — Aus diesen 56 Grm. wurden durch mehrmalige Rectificationen 43 Grm., also 77 Proc. reines Einfach-Schwefeläthyl gewonnen. Die übrigen 14 Gramme, Mercaptan enthaltend, siedeten zwischen 60 und 90°.

Eine noch bessere Ausbeute gab folgendes Verfahren: 250 Grm. ätherschwefelsaures Kali wurden mit 220 Grm. krystallisirtem Schwefelnatrium (37 Grm. mehr als berechnet nöthig) zusammengerieben, das Gemisch in einer geräumigen Retorte erhitzt, und in die geschmolzene Masse Wasserdampf eingeleitet.

Statt der aus dem Gewicht des angewandten ätherschwefelsauren Kalis zu 68 Grm. berechneten Menge Schwefeläthyl wurden 60 Grm. Rohproduct, also über 88 Proc., erhalten, und aus diesen 60 Grammen konnten durch fractionirte Destillationen 50 Grm., also mehr als 83 Proc. reines Schwefeläthyl gesondert werden. Die übrigen 10 Gramme enthielten Mercaptan beigemengt.

Obige Versuche beweisen, dass man bei jener Darstellung des Einfach-Schwefeläthyls eine um so reichlichere Ausbeute gewinnt, je weniger Wasser dabei zur Anwendung kommt, und dass mit der Menge des Wassers die Menge des Schwefeläthyls ab-, die des Mercaptans zunimmt.

Enthielte, wie Thomsen glaubt, die wässerige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium nicht mehr dieses, sondern ein Gemenge von Natriumsulfhydrat und Natronhydrat, so würde daraus durch Behandlung mit ätherschwefelsaurem Kali kein Einfach-Schwefeläthyl, sondern es müsste nur Aethylsulfhydrat erhalten werden. Die Erfahrung, dass eine wässerige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium selbst bei ziemlich starker Verdünnung immer noch eine beträchtliche Menge Einfach-Schwefeläthyl neben Mercaptan liefert, beweist, dass die wässerige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium neben Natriumsulfhydrat und Natronhydrat immer auch noch Einfach-Schwefelnatrium wirklich enthält.

Auf obige Thatsachen gestützt meine ich, dass der von Thomsen aufgestellte Satz, die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser seien als Mischungen von Hydraten und Sulfhydraten zu betrachten, zu modificiren, und dass der wahre Sachverhalt folgender ist: Die löslichen Schwefelmetalle erfahren bei ihrer Auflösung in Wasser durch dieses letztere eine Zersetzung, welche sich leicht aus dem Umstande erklärt, dass die Metalle der Schwefelverbindungen zu dem Sauerstoff des Wassers, wie es scheint, nahezu gleiche oder in gewissem, für jedes einzelne Metall noch zu ermittelndem Grade nahe kommende Verwandtschaft besitzen, wie zu dem Schwefel. In Folge dessen werden solche Schwefelmetalle nur eine partielle Veränderung in Metallsulfhydrat und Metalloxydhydrat: $M_2S + H_2O = MSH + MOH$ erfahren, wenn wenig Wasser vorhanden ist, es wird aber diese Umsetzung um so weiter gehen, je mehr Wasser hinzukommt, und bei einer sehr grossen Menge Wasser wird die Lösung nur noch sehr kleine Mengen des Einfach-Schwefelmetalls gelöst enthalten. Es wäre interessant und wichtig, für ein jedes der Metalle, deren einfache Schwefelverbindungen von Wasser gelöst werden, die Menge Wasser genau zu bestimmen, welche nöthig ist, das Gleichgewicht der Verwandtschaft des betreffenden Metalles zu dem Schwefel und zum Sauerstoff herzustellen, mit anderen Worten, die

Wassermenge, welche nöthig ist, um die Zersetzung des Schwefelmetalls in Metallsulfhydrat und Metalloxydhydrat so weit zu bringen, dass die Lösung von den beiden letzteren Verbindungen genau äquivalente Mengen enthält.

Thomsen hat seine thermochemischen Untersuchungen mit sehr verdünnten wässerigen Lösungen der Schwefelmetalle angestellt, und daher wirklich mit einem Gemisch von Metallsulfhydrat und Metalloxydhydrat operirt. Hätte er seine Versuche mit mehr gesättigten wässerigen Lösungen der Schwefelmetalle ausgeführt, so würde er sehr wahrscheinlich andere thermochemische Werthe gefunden haben.

Damit wird zugleich die Hypothese hinfällig, dass der Schwefelwasserstoff eine einbasische Säure und als Verbindung von H mit SH zu betrachten sei. Wenn endlich, wie Thomsen meint, die herrschenden Ansichten der neueren Chemie dahin gehen, dass in ähnlichem Sinne auch das Wasser als einbasische Säure, nämlich als Verbindung von 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Hydroxyl, zu betrachten sei, so giebt es meiner Ansicht nach keine irrigere und weniger gut motivirte Ansicht als diese.

LXXVII.

Ueber die reducirenden Wirkungen des vom Palladium absorbirten Wasserstoffgases.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 4, S. 418; 1871.)

(Vorläufige Notiz.)

Vor etwa Jahresfrist kam ich durch gütige Vermittelung meines hochgeschätzten Freundes E. Frankland in Besitz von 50 Grammen schwarzen pulverförmigen Palladiums, womit ich eine Reihe von Versuchen anzustellen beabsichtigte über die Wirkung des von diesem Metall im fein vertheilten Zustande absorbirten Wasserstoffgases auf verschiedene organische Verbindungen. Namentlich hegte ich die Hoffnung, dass es gelingen möge, die Säuren damit unmittelbar in die zugehörenden Aldehyde und Alkohole zu verwandeln.

Mit vielen anderen Arbeiten überhäuft, habe ich damals die Ausführung der in Aussicht genommenen Versuche vertagt, und eben jetzt einen meiner Schüler, Hrn. Michael Saytzeff aus Kasan, damit betraut.

Herr Saytzeff hat sich dieser Arbeit um so lieber unterzogen, als gleich die ersten vorläufigen Versuche, welche ihm dienen sollten, sich über die für den Verlauf des Processes günstigsten Bedingungen zu orientiren, überaus günstige Resultate gaben.

Derselbe hat unter anderm gefunden, dass, als er Chlorbenzoyl im Strom von Wasserstoff dampfförmig über mässig stark erhitzten Palladiummohr streichen liess, ein grosser Theil des Chlorbenzoyls unter Entwickelung von Salzsäure in ein durch verdünnte Natronlauge nicht verändertes Oel von angenehmem Bittermandelölgeruch übergeht, welches mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung liefert, und wie es scheint ausser Benzoësäure-Aldehyd auch Benzylalkohol enthält.

Chlorbenzoyl in gleicher Weise mit Platinschwamm und Wasserstoff behandelt, erfuhr jene Verwandlung nicht.

Hr. Saytzeff hat ferner sich durch Versuche davon überzeugt, dass Nitrobenzol in Dampfform mit Wasserstoffgas über Palladium geleitet, zu Anilin reducirt wird. — Er ist eben damit beschäftigt, weiter zu prüfen, ob es gelingt, auch Benzoësäure selbst, oder wenigstens Benzoësäureanhydrid in Benzylalkohol, Essigsäure in Aethylalkohol überzuführen u. s. f.

Derselbe wird die Ergebnisse seiner interessanten Versuche, welche er nach sehr vielen Richtungen hin auszudehnen beabsichtigt, später in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlichen.

LXXVIII.

Ueber Acetylen und Allylen.

Von E. Carstanjen.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 4, S. 419; 1871.)

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2}$ beanspruchen in mehrfacher Beziehung ein besonderes Interesse. Die eigenthümliche Eigenschaft der niederen Glieder dieser Reihe, Wasserstoff gegen einzelne Metalle austauschen zu können, lässt es in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen ein Wasserstoffatom dieses Austausches fähig wird, und regt die Frage an, wie denn ein nur aus C und H bestehender Atomcomplex constituirt sein muss, um ähnlich wie Sauerstoff oder Schwefel, das mit ihm verbundene Wasserstoffatom so elektronegativ anzuregen, dass es positiven Metallen den Platz räumt. Bei der Annahme ungesättigter Kohlenstoffaffinitäten scheint die Sache mir ziemlich einfach; es wird ein Kohlenstoffatom nur um so negativer wirken, je mehr freie Affinitäten es noch hat, je mehr es also die ursprünglich negativen Eigenschaften des Kohlenstoffatoms bewahren konnte.

So muss in einer Verbindung das H-atom der ungesättigten Gruppe $\begin{matrix} C. \\ \cdot \\ CH = \end{matrix}$ stärker negativ angeregt sein, als ein H-atom der gleichfalls ungesättigten Gruppe $\begin{matrix} C. \\ \cdot \\ CH_2 - \end{matrix}$, die gesättigte Gruppe $\begin{matrix} C. \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix}$ endlich wird indifferente Wasserstoffatome enthalten.

Das erste Glied der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n-2}$, das Acetylen, wird in zwei isomeren Modificationen existiren können, die freien Kohlenstoffaffinitäten können auf die beiden Kohlenstoffatome gleich oder ungleich vertheilt sein. Die Formeln

$$\text{I. } \begin{matrix} CH = \\ \cdot \\ CH = \end{matrix} \quad \text{und} \quad \text{II. } \begin{matrix} C \equiv \\ \cdot \\ CH_2 - \end{matrix}$$

sollen diese Ansicht symbolisch ausdrücken. Die Wasserstoffatome des im Sinne der ersteren Formel constituirten Acetylens werden

offenbar stark elektronegativ angeregt sein, da das Kohlenstoffatom, mit welchem sie verbunden sind, noch zwei freie Affinitäten besitzt; sie sind daher des Austausches gegen die positiven Metalle, Silber und Kupfer (nach den Berthelot'schen Versuchen wahrscheinlich auch Kalium und Natrium) fähig. Die Formel I. lässt die beiden CH-Gruppen vollkommen gleich gestellt erscheinen; dass gleichwohl nur ein Wasserstoffatom durch Ag etc. ersetzt zu werden scheint, würde nicht befremden können, wenn man bedenkt, dass in der neu entstandenen Verbindung $\begin{matrix} CH = \\ \cdot \\ CAg = \end{matrix}$ das für Wasserstoff eingetretene Silber auch den Einfluss des zweiten, in der Verbindung vorhandenen Kohlenstoffatoms auf den mit ihm verbundenen Wasserstoff abschwächen muss. Ob dieses letztere aber überhaupt der Fall ist, und ob nicht dennoch Verbindungen existiren, in welchen beide Wasserstoffatome des Acetylens durch Metalle vertreten sind, scheint mir nicht nur nicht bewiesen, sondern sogar im höchsten Grade zweifelhaft. Man hat dem Niederschlage, welchen Acetylen in ammoniakalischer Silberlösung hervorbringt, die eigenthümliche Formel $\begin{matrix} C_2HAg \\ C_2HAg \end{matrix} + Ag_2O$ zuertheilt und stützt sich dabei auf die Reboul'schen (ungefähren) Silberbestimmungen; weshalb man in dem weissen Niederschlage schwarzes Silberoxyd annimmt, für dessen Anwesenheit (mechanisch oder constitutionell) absolut keine Thatsache spricht, ist rein unerklärlich. Die Formel $\left(\begin{matrix} CAg \\ \cdot \\ CAg \end{matrix}\right)_2 + H_2O$, natürlich empirisch dieselbe, wie die bisher angenommene, erklärt die Bildung des Niederschlages weit leichter und exacter, und räumt zugleich jeden Zweifel an der gleichen Stellung der beiden Wasserstoffatome im Acetylen hinweg. Auch die zahlreichen von Berthelot angedeuteten Abkömmlinge des Acetylensilbers lassen sich ungezwungen nach meiner, so viel mir bekannt, hier zum ersten Mal ausgesprochenen Ansicht deuten. So würde z. B. das Argentacetylchlorür $(C_2Ag_2H)Cl$ die Formel $\begin{matrix} CAg \\ \cdot \\ CAg \end{matrix} + HCl$ erhalten, u. s. w. Leider fehlen der ganzen Arbeit Berthelot's [1]) die analytischen Belege, deren Mittheilung um so wünschenswerther gewesen wäre, da wir leider noch keine Methode kennen, nach welcher die Zusammensetzung so explosiver Körper mit Sicherheit festgestellt werden kann. Das Verhalten des Acetylens gegen Natrium und Kalium, welches derselbe Chemiker beobachtete [2]), spricht ebenfalls für die Anwesenheit

[1]) Ann. chem. phys. [4] **9**, 385 a. a. O. — [2]) Bull. soc. chim. 1866. **5**, 182.

zweier Metallwasserstoffe im Acetylen. Schliesslich finde ich den Hauptbeweis für meine Ansicht in dem Verhalten des Allylens, in dessen Metallverbindungen stets nur ein Atom Silber, Kupfer etc. gefunden worden ist, weil das bisher bekannte gewöhnliche Allylen, wie wir gleich sehen werden, eben nur **einen** Metallwasserstoff besitzt. Es sei mir gestattet, nach dieser Abschweifung noch einige Worte über die zweite mögliche Modification des Acetylen zu sagen, über den Körper, welchem die Constitutionsformel $\begin{array}{l} C\equiv \\ \cdot \\ CH_2- \end{array}$ zukommen würde.

Ob eine solche Verbindung in freiem Zustande existirt, ist vorläufig zweifelhaft, **Kekulé** beobachtete bei der Elektrolyse der Fumar- und Maleïnsäure [1]) kleine Verschiedenheiten zwischen den aus beiden Säuren erhaltenen Acetylenen; welcher Art dieselben waren, giebt er nicht an, auch **Berthelot** macht auf einige Anomalien aufmerksam, welche das Acetylen zuweilen zeigt [2]), dieselben beruhen nach ihm allerdings nicht auf der Existenz verschiedener Modificationen, sondern „auf der molekularen Inertie dieser Verbindung" (!). Wenn das im Sinne der Formel $\begin{array}{l} C\equiv \\ \cdot \\ CH_2- \end{array}$ constituirte Acetylen existirt, so wird es nach meiner Ansicht wahrscheinlich keinen Metallwasserstoff enthalten, höchstens wird der negative Einfluss der stark ungesättigten Gruppe $\dot{C}\equiv$ **ein** Wasserstoffatom des Austauschs fähig machen.

Das zweite Glied der Reihe C_nH_{2n-2}, das Allylen, gestattet uns die vorstehend ausgesprochenen Anschauungen weiter auszudehnen und zum Theil experimentell zu prüfen. Bei der Annahme ungesättigter Kohlenstoffaffinitäten sind für einen ungesättigten, vieratomigen Kohlenwasserstoff C_3H_4 **sechs** verschiedene, isomere Modificationen möglich, es sind die Folgenden:

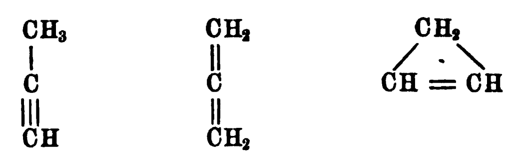
1.	2.	3.	4.	5.	6.
CH_3	CH_3	CH_2-	CH_2-	$CH=$	$CH=$
$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
$C=$	$CH-$	$C=$	CH_2	CH_2	$CH-$
$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
$CH=$	$C\equiv$	CH_2-	$C\equiv$	$CH=$	$CH_2=$

Die Bindungstheorie reducirt diese sechs Modificationen auf drei, nämlich:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **131**, 79.

[2]) Ann. ch. phys. [4] **9**, 426.



wie ich glaube mit Unrecht; sind doch bis jetzt schon mit Sicherheit vier Säuren, die Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Paraconsäure, von der Formel $C_3H_4(COOH)_2$ bekannt, welche als Radical den Kohlenwasserstoff C_3H_4 enthalten, und deren Verschiedenheit, durch die Constitution desselben bedingt sein muss. Eine fünfte isomere Säure von der Formel $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ glaube ich in Gemeinschaft mit G. Aarland bei der Elektrolyse der Itaconsäure beobachtet zu haben, sie schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren um 9^0 niedriger wie Mesaconsäure, also bei 200^0, ist etwas schwerer löslich in Wasser, und krystallisirt in anderen Formen. Unsere demnächst zu veröffentlichende Untersuchung wird das Nähere darüber enthalten.

Betrachten wir nun die durch die Formeln 1 bis 6 charakterisirten, möglichen isomeren Allylene in Bezug auf die Vertretbarkeit einzelner ihrer Wasserstoffatome durch Metalle, so ergiebt sich, dass 1 und 2 genau den beiden denkbaren Acetylenen entsprechen, 1 wird also mit Sicherheit einen Metallwasserstoff enthalten (der zweite Metallwasserstoff des Acetylens ist durch Methyl ersetzt), bei 2 ist das Verhältniss dasselbe, wie bei dem noch unbekannten Acetylen: die Gruppe $CH.CH_3$ — wird wahrscheinlich ihr Wasserstoffatom nicht gegen Silber austauschen können. 3 und 4 enthalten jedenfalls keinen Metallwasserstoff, 5 wird dagegen wahrscheinlich zwei und 6 ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten. Das bisher beobachtete und untersuchte Allylen ist, mit Ausnahme eines Falles, auf welchen ich weiter unten zurückkomme, wohl stets das methylirte Acetylen, der Formel 1 entsprechend, gewesen. Besonders instructiv für seine Constitution ist die von Borsche und Fittig[1]) ausgeführte Darstellung desselben aus Dichloracetonchlorid. Wir wissen, dass dem, durch directe Chlorirung entstandenen Dichloraceton die Formel $\begin{matrix}CH_3\\ \cdot \\ CO\\ \cdot \\ CHCl_2\end{matrix}$ zukommt, dass also die beiden Chloratome in dieselbe Methylgruppe eingetreten sind. Durch Austausch des Sauer-

[1]) Ann. Chem. Pharm., **133**, 120.

stoffs gegen Chlor entsteht daraus Dichloracetonchlorid $\begin{matrix} CH_3 \\ CCl_2 \\ CHCl_2 \end{matrix}$; aus diesem erhielten Borsche und Fittig durch Abspaltung aller Chloratome mittelst Natrium, Allylen, welches von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung vollständig unter Bildung des gelben Niederschlages von Allylenkupfer absorbirt wurde. Dieses Allylen entsprach also offenbar der Formel: $\begin{matrix} CH_3 \\ C = \\ CH = \end{matrix}$. Die Borsche-Fittig'sche Reaction zeigt uns den Weg, auf welchem wir mit Sicherheit ein Allylen, welches der Formel 3 entspricht, werden erhalten können. Verwandelt man nämlich das Isodichloraceton, welches durch Oxydation von Dichlorhydrin nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH.HO \\ CH_2Cl \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} CH_2Cl \\ CO \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

erhalten wird, durch Behandlung mit PCl_5 in Isodichloracetonchlorid $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CCl_2 \\ CH_2Cl \end{matrix}$, und spaltet aus diesem die vier Chloratome durch Natrium ab, so muss ein Allylen von der Zusammensetzung $\begin{matrix} CH_2 - \\ C = \\ CH_2 - \end{matrix}$ (Formel 3) resultiren. Nach dem früher Gesagten kann ein solches Allylen keinen Metallwasserstoff enthalten, es wird also in ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung keinen Niederschlag hervorbringen. Ich bin damit beschäftigt, diese Ansicht experimentell zu prüfen, und hoffe über das gegen Metalllösungen indifferente Allylen bald Näheres mittheilen zu können. Ein Allylen, welches dieser Formel (3) oder einer der Formeln 4 bis 6 entspricht, ist übrigens wahrscheinlich schon von Pfeffer und Fittig erhalten worden, als diese Chemiker die Einwirkung von Natrium auf Tetrachlorglycid untersuchten [1]. Für das Tetrachlorglycid aus Epidichlorhydrin sind nach seiner Entstehung zwei Formeln möglich:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **135**, 357.

$$\begin{array}{lcl} CH_2Cl & & CHCl_2 \\ CCl_2 & \text{und} & CHCl \\ CH_2Cl & & CH_2Cl \end{array}$$

Durch Wegnahme des Chlors mittelst Natrium werden daraus die Allylene:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - & & CH = \\ C = & \text{und} & CH - \\ CH_2 - & & CH_2 - \end{array}$$

entstehen. Pfeffer und Fittig haben nun bei der Entchlorung des Tetrachlorglycids mit Natrium folgende Erscheinungen beobachtet: Sie erhielten ein Gas, welches zum Theil von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt wurde, damit den gelben Allylenkupferniederschlag bildend, zum Theil aber einen zweiten mit der Kupferlösung gefüllten Cylinder ohne Trübung zu verursachen, durchstrich und von Brom aufgenommen wurde. Fittig hält das gegen Kupferlösung indifferente Gas für Propylen, und schreibt dessen schwerverständliche Entstehung einem Feuchtigkeitsgehalt des Natriums zu, welcher trotz aller Mühe nicht zu vermeiden gewesen wäre. Bei der von demselben Chemiker in Gemeinschaft mit Borsche ausgeführten Entchlorung des isomeren Dichloracetonchlorids durch Natrium ist auffallender Weise von einem Auftreten von Propylen neben Allylen durch Natrium-Feuchtigkeit nicht nur nicht die Rede, sondern die Verfasser erklären ausdrücklich, das Allylen sei so rein gewesen, dass sie es sofort in Brom hätten leiten können, da es bei den Vorversuchen vollständig von der Kupferlösung aufgenommen worden sei. Bei der Entchlorung des Tetrachlorglycids erhielten Pfeffer und Fittig so bedeutende Mengen des Bromids eines nicht von Kupferlösung absorbirbaren Gases, dass sie nicht allein Analysen, sondern auch eine Siedepunktsbestimmung mit demselben ausführen konnten. Die Analyse der Bromide bei Körpern von so geringem Wasserstoffgehalt scheint mir wirklich nicht entscheidend genug zur Beantwortung der Frage, ob die Verbindung $C_3H_6Br_2$ oder $C_3H_4Br_2$ zusammengesetzt war; entscheidender wäre der Versuch gewesen, ob das analysirte Bromid noch weiter Brom aufzunehmen im Stande war. Vorläufig glaube ich an der Annahme festhalten zu dürfen, dass das von Pfeffer und Fittig beobachtete, Kupferlösung nicht trübende Gas Isoallylen und nicht Propylen gewesen ist. Es ist ferner zu bedauern, dass die Verfasser den Kupferniederschlag, welchen sie erhielten, wieder zersetzten, um das Allylen in Brom zu leiten; eine Analyse desselben hätte

vielleicht gezeigt, dass zwei Wasserstoffatome des Allylen durch Kupfer vertreten waren, und dass das Allylen etwa der Formel 5 entsprach.

Ich hoffe durch die mit Aarland gemeinschaftlich unternommene Elektrolyse der Säuren von der Formel $C_3H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ weitere Beiträge zur Kenntniss der isomeren Allylene zu liefern, und beabsichtige namentlich auch die Synthese dieser Säuren durch Umwandlung verschiedener Allylenbromide in die entsprechenden Cyanide etc. zu effectuiren.

LXXIX.

Ueber Schloesing's Methode der Trennung von Kali und Natron.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 93; 1872.)

In Bd. 73 der Compt. rend., S. 1269 hat unlängst Schloesing eine Methode beschrieben, Kali von Natron quantitativ scharf zu trennen, welche auf der angeblichen Unlöslichkeit des überchlorsauren Kalis in verdünntem Alkohol beruht. Diese Methode imponirt besonders durch die grosse Schärfe der mitgetheilten analytischen Beispiele, und durch die Leichtigkeit ihrer Ausführung, weshalb ich dieselbe sofort in meinem Journal 4, 429 in Uebersetzung mitgetheilt habe. Das lebhafte Interesse, welches ich gleich beim ersten Durchlesen der Abhandlung von Schloesing für seine Methode fasste, machte bei mir den Wunsch rege, sie selbst ausführen zu sehen, und ich veranlasste deshalb einen meiner Schüler, Herrn Fahlberg, genau abgewogene Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium nach Schloesing's Vorschrift als überchlorsaure Salze zu trennen.

Diese Versuche gaben wider Erwarten wenig befriedigende Resultate, es wurden jedesmal viel geringere Mengen überchlorsaures Kali erhalten, als sich aus der Quantität des angewandten Kalisalzes berechneten. Nachdem die Versuche mehrmals mit glei-

chem Ergebniss wiederholt waren, fing ich an zu zweifeln, ob das überchlorsaure Kali in 36procentigem Alkohol, wie Schloesing voraussetzt, wirklich unlöslich ist.

Ich stellte mir deshalb durch Erhitzen von chlorsaurem Kali und oft wiederholtes Umkrystallisiren des Products chemisch reines überchlorsaures Kali dar, welches keine Spur mehr von Chlorkalium und chlorsaurem Kali enthielt, und schüttelte eine beliebige überschüssige Menge des trocknen Salzes während 24 Stunden oft wiederholt mit 36procentigem Alkohol. Die Flüssigkeit von 17° wurde dann durch ein trocknes Filter filtrirt, und von diesem Filtrat wurden 30 Cc. in einer gewogenen Platinschale, nach Zusatz von etwas Wasser, um das Sieden des Alkohols zu vermeiden, im Wasserbade zur Trockne verdampft. Ich war überrascht, zu sehen, dass ein beträchtlicher Rückstand hinterblieb, und fand, dass derselbe, nachdem er noch bei 150° [1]) getrocknet war, 0,160 Grm. wog.

Bei einem zweiten mit gleichen Mengen angestellten Versuche erhielt ich 0,159 Grm. rückständiges überchlorsaures Kali.

Das überchlorsaure Kali ist demnach nicht, wie Schloesing voraussetzt, in 36procentigem Alkohol unlöslich, denn 100 Cubikcentimeter dieses Alkohols vermögen davon 0,53 Grm. zu lösen.

Da in der Abhandlung von Schloesing möglicher Weise durch einen Druckfehler 36grädiger Alkohol statt 63grädiger angegeben sein konnte (wennschon das wenig wahrscheinlich ist, da dieselbe Zahl in viermaliger Wiederholung vorkommt), so prüfte ich in derselben Weise wie zuvor das überchlorsaure Kali auf seine Löslichkeit in diesem beinahe noch einmal so starken Alkohol. Ich fand bei einem Versuche, wo 30 Cc. der bei 17° gesättigten Lösung verdampft wurden, 0,080 Grm. Rückstand, und bei einem zweiten Versuche, als ich 60 Cc. derselben Lösung zur Trockne brachte, 0,160 Grm. hinterbleibendes überchlorsaures Kali.

Dieses Salz ist also auch in selbst 63procentigem Alkohol nicht unlöslich, da 100 Cc. desselben bei + 17° 0,265 Grm. davon aufnehmen, zufällig gerade halb so viel, wie die gleiche Menge 36procentiger Alkohol löst.

Man könnte geneigt sein, hiernach Schloesing's Methode der Kalibestimmung resp. der Trennung des Kalis vom Natron für unbrauchbar zu erklären, wenn nicht eben Schloesing die Genauigkeit

---

[1]) Schloesing schreibt vor, das überchlorsaure Kali vor der Wägung bis 250° zu erhitzen, um es ganz trocken zu haben. Ich verstehe nicht, weshalb so hohe Temperatur nöthig sein soll, da das überchlorsaure Kali schon unter 150° vollkommen trocken und im für die Wägung ganz geeigneten Zustande ist.

seines Verfahrens mit überraschend gut zu einander stimmenden Ergebnissen mehrerer Analysen bewiesen hätte.

Es liegt auf der Hand, irgendwo muss ein Irrthum vorhanden sein, und ich vermuthe, dass Herr Schloesing bei Beschreibung seines analytischen Verfahrens noch einen Hauptpunkt anzugeben versäumt hat, von dem das Gelingen der Operation wesentlich abhängt.

Es geschieht im allgemeinen Interesse, dass ich Herrn Schloesing bitte, den Chemikern mitzutheilen, wie sie ungeachtet der Löslichkeit des überchlorsauren Kalis in 36grädigem sowohl, wie in 63grädigem Alkohol, seine Methode doch brauchbar verwenden können.

LXXX.

Ueber die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase.

Von Dr. Ernst von Meyer.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 144; 1872.)

Die Bedeutung der Frage, wie die bei Umwandlungsprocessen auftretenden Gase zusammengesetzt seien, ist wohl niemals unterschätzt worden. Ich brauche nur an die schöne Arbeit Bunsen's und Playfair's über die Gichtgase, an die Untersuchungen der Darmgase von Ruge und von Planer zu erinnern; die Resultate dieser Arbeiten haben wesentlich dazu beigetragen, die Vorgänge, welche das Auftreten dieser Gase bedingen, aufzuklären.

Auch die Grubengase sind von diesem Gesichtspunkte aus untersucht worden, und die bis jetzt vorliegenden, freilich nicht zahlreichen Analysen, beweisen fast durchgängig die nahe Verwandtschaft mit den Sumpfgasen, welche einer langsamen, bei spärlichem Luftzutritt stattfindender Verwesung pflanzlicher Stoffe ihre Entstehung verdanken. Man hat mit Recht in dieser Aehnlichkeit einen weiteren Beweis für die Bildung der Steinkohlen aus Pflanzenresten, die jetzt Niemand mehr bezweifelt, erblickt.

Während man in den Grubengasen sehr oft Producte unbestimmter Herkunft untersucht hat, da dieselben häufig in Gegenden auf-

treten, in denen man Steinkohlen nur vermuthen darf, hat man meines Wissens die Gase, welche in den Steinkohlen selbst mechanisch eingeschlossen sind, noch nicht analysirt.

Um diese Lücke auszufüllen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe eine dahin einschlagende Untersuchung unternommen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheilen will.

Bei der unzweifelhaften Analogie der fortwährend stattfindenden Gasansammlungen im Innern der Kohlen mit den gewaltsam hervorbrechenden Grubengasen, ist ein kurzer Blick auf das, was man von der Zusammensetzung der letzteren weiss, geboten. Die ältesten Analysen, nach höchst unvollkommenen Methoden von Henry, Davy und Thomson ausgeführt, sind nicht brauchbar. G. Bischof [1]) hatte im Jahre 1840 drei Grubengase der Analyse unterworfen und in ihnen ölbildendes Gas gefunden. Betrachtet man aber den damaligen Stand der Gasanalyse und speciell Bischof's Methoden näher, so kann man nicht umhin, seine Angaben mit Vorsicht aufzunehmen. Die Mängel zeigen sich am deutlichsten in den erheblichen Differenzen zwischen dem einerseits durch Absorption mit Chlor und andererseits auf eudiometrischem Wege bestimmten ölbildenden Gas.

In den drei Gasen fand Bischof:

	1.	2.	3.
durch Absorption mit Chlor:	0,25 Proc.	2,8 bis 3,8 Proc.	6,56 Proc.
durch Verpuffung:	1,98 „	6,32 Proc.	16,11 „

Sonst enthielten die von ihm untersuchten Gase geringe Mengen Kohlensäure und Stickstoff und hauptsächlich Grubengas.

Das Vorkommen von ölbildendem Gas [2]) wies später Bunsen [3]), durch dessen Arbeiten die Gasanalyse erst den jetzigen Grad der Ausbildung erreichte, in einem auf der Halbinsel Taman dem Naphtaberge entströmenden Gase nach; er fand in demselben 4,26 Procent. Auch C. Schmidt hat ölbildendes Gas in zwei Gasemanationen der Halbinsel Apchéron aufgefunden. In beiden Fällen entstammten die untersuchten Gase einem mit Erdöl reich getränkten Boden, welcher ununterbrochen der Schauplatz vulcanischer Thätigkeit ist.

---

[1]) Edinburgh New Philosoph. Journ. **29**, 309 und **30**, 127.

[2]) In einer vorläufigen Notiz (Journal für prakt. Chemie [2] **4**, 42) habe ich zwei Analysen von Gasen, die in Kohlen eingeschlossen waren, mitgetheilt; nach ihnen waren in dem einen Gas 7,7 Proc., in dem andern 3,2 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe enthalten. Da vor Absorption mit Schwefelsäure keine eudiometrische Bestimmung gemacht wurde, so kann aus diesen Analysen die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe nicht abgeleitet werden. — [3]) Petersb. Akad. Bull. **14**, 59.

Graham [1]), Playfair [2]) und Bunsen, welchen wir die übrigen Analysen von Grubengasen verdanken, haben stets die Abwesenheit von ölbildendem Gas constatirt. Die untersuchten Gase bestanden vorwiegend aus Grubengas und enthielten noch geringe Mengen Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, in keinem derselben ist mit Bestimmtheit Kohlenoxyd und Wasserstoff [3]) nachgewiesen worden, deren Bildung auch durch die Natur des Verwesungsprocesses ausgeschlossen wäre.

Bei den Versuchen, welche hier mitgetheilt werden sollen, wurden die Gase auf folgende Weise aus den Kohlen gewonnen. Diese wurden in etwa nussgrossen Stücken mit siedendem, ausgekochtem Wasser benetzt und dann sofort in einen mit heissem, ebenfalls luftfreiem Wasser gefüllten Kolben *a* eingetragen, Fig. 16 a. f. S. In diesen wurde ein Gummistopfen eingesetzt, der das untere Ende einer offenen Glasröhre *b* umschloss, deren anderes Ende mittelst eines zweiten Gummistopfens in den untern verengten Theil einer oben offenen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schale *c* mündete. Die entweichenden Gase wurden in einer in der Schale umgestürzten Röhre *d* gesammelt und nach deren Füllung sofort über Quecksilber aufbewahrt oder eingeschmolzen.

Bei dieser Art der Operation musste man allerdings darauf verzichten, die gesammte in den Kohlen enthaltene Gasmenge zu gewinnen; aber man konnte die adhärirende Luft vollständig beseitigen und trotz Verlustes von einem Theil der eingeschlossenen Gase deren Zusammensetzung kennen lernen.

Handelte es sich um vergleichende Bestimmungen der eingeschlossenen Gasmengen, so wurden gewogene, annähernd gleiche Mengen der verschiedenen Kohlen trocken in ausgekochtes und schnell abgekühltes Wasser eingetragen, und die Gase durch Erwärmen bis zur Erschöpfung der Kohlen ausgetrieben, gesammelt und gemessen. Diese Versuche geben natürlich nur annähernd richtige, aber vergleichbare Werthe.

---

[1]) Memoirs of the chem. soc. **2**, 7.

[2]) Memoirs of the geolog. survey of Gr. Brit. **1**, 460.

[3]) In eine der von Playfair veröffentlichten Analysen hat sich ein Berechnungsfehler eingeschlichen, der zur Annahme von Wasserstoff Veranlassung gegeben hat. Aus der in den Mem. of the geol. survey etc. mitgetheilten Analyse war die folgende procentische Zusammensetzung berechnet worden. Die wirklich gefundene ist die nebenstehende:

N	12,3	15,2
CO_2	2,0	2,0
O	3,0	3,0
CH_4	79,7	79,8
H	3,0	—

Eine Vorsichtsmaassregel ist bei Gewinnung der Gase zu beobachten. Man darf das Wasser stets nur in gelindem Sieden erhalten; wird dies zu lebhaft, so diffundirt auch bei Anwendung eines möglichst guten Kautschukverschlusses Luft, die sich dem Gase beimengt. Bei meinen ersten Versuchen war mir aufgefallen, dass die

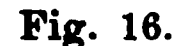


Fig. 16.



Kohlen scheinbar nie erschöpft wurden. Da das aufgefangene Gas an Sauerstoff reicher wurde, der nur aus der umgebenden Luft stammen konnte, so wurde der Apparat nur mit reinem, sorgfältig ausgekochtem Wasser gefüllt, dieses längere Zeit noch im Sieden erhalten und sodann ein Sammelröhrchen (von 28,5 Cubikcentimetern Inhalt) aufgesetzt. Um den Luftzutritt von oben zu verhindern, wurde Oel [1]) auf die Oberfläche des Wassers gegossen. Nach etwa 20stündigem lebhaftem Kochen war das Röhrchen mit einem Gase gefüllt, dessen Analyse hier folgt:

---

[1]) Bei den unten beschriebenen Versuchen wurde niemals Oel angewandt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol. [1].
Angew. Volumen (feucht)	128,4	20,7	750,6	61,5	80,08
Nach Absorption mit KHO (trocken)	125,5	20,6	747,2	64,6	79,66

I. (1) Bestimmung im Eudiometer.

Angew. Volumen (feucht)	66,7	21,4	747,2	445,2	17,50
Nach Zul. v. H (feucht)	119,6	21,8	747,2	392,1	37,20
Nach Verpuffung (feucht)	95,7	21,8	752,5	416,3	28,08

II. (2) Bestimmung durch Absorption mit pyrogallussaurem Kali.

Angew. Volumen (trocken)	93,6	21,4	747,2	99,1	56,26
Nach Absorption (trocken)	78,5	21,8	752,5	114,0	46,45

Nach dieser Analyse hatte das Gas folgende Zusammensetzung:

In 100 Theilen:

	I. (1)	II. (2)
CO_2	0,52	0,52
O	17,28	17,34
N	82,20	82,14
	100,00	100,00

Der geringere Gehalt an Sauerstoff spricht für eine wirklich stattgehabte Diffusion.

Bei Gebrauch der Vorsicht, das Wasser, welches die Kohlen umgiebt, nie zum vollen Sieden gelangen zu lassen, ist man vor dem Eintritt von Luft sicher.

Versuche mit Zwickauer Kohlen.

Durch die Güte des Herrn Director Menzel (vom Zwickauer Brückenberg Steinkohlenbauverein) war ich in den Stand gesetzt, Kohlen aus bestimmten Flötzen und bekannter Tiefe auf ihre Gase zu prüfen. Die mir zur Verfügung gestellten Kohlen waren theils frisch gebrochen, theils Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt gewesen; sie stammten aus drei Flötzen: dem Schichtenkohlen-, dem Zachkohlen- und dem Lehkohlflötze.

[1]) Bei dieser, wie bei den folgenden Analysen ist unter corrigirtem Volumen stets das auf 0° und 1 Meter Druck reducirte Volumen zu verstehen.

I. Schichtenkohle aus 700 Meter Tiefe. Frischer Anbruch. — Sehr dichte, ausgezeichnet schiefrige Kohle.

Bei einer Bestimmung der Gasmenge lieferten 300 Grm. 114 Cc. Gas (bei 20°), 100 Grm. entsprechen 38 Cc.

Von dem aus dieser Kohle gewonnenen Gas wurde die folgende Analyse ausgeführt:

(3)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	145,9	11,0	752,9	8,0	103,10
Nach Absorption m. KHO (trocken)	141,7	10,9	752,4	12,5	100,60
Nach Abs. v. O (trocken)	137,4	9,6	755,0	16,6	98,01
Angew. Volumen (feucht)	150,4	7,6	754,8	477,8	39,40
Nach Zul. v. O (feucht)	301,4	7,5	753,9	325,8	123,32
Nach Zul. v. Luft (feucht)	359,4	7,0	747,9	267,7	167,65
Nach Verpuffung (feucht)	281,4	7,5	747,5	346,3	107,77
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	233,2	10,0	739,7	393,3	77,92
Nach Zul. v. H (trocken)	344,5	10,8	739,3	281,6	151,69
Nach Verpuffung (feucht)	187,2	11,0	738,9	439,5	52,10

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Gas folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	2,42
CH_4	71,90
N	23,17
O	2,51
	100,00

II. Schichtenkohle aus 690 Meter Tiefe, 5 Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt. Das Aussehen dieser Kohle dem von I. höchst ähnlich.

Diese Kohle war bedeutend ärmer an Gas, als I.; bei einer Bestimmung wurden aus 310 Grm. 56,5 C. C. (bei 20°) erhalten, aus 100 Grm. also 18,2 C. C.

Die Gase zeigen in ihrer Zusammensetzung höchst bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, wie die folgenden Analysen ausweisen.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	140,5	11,8	740,3	9,1	97,10
Nach Abs. v. CO_2 (trocken)	119,1	12,9	741,9	30,8	80,88
Nach Abs. v. O (trocken)	113,1	13,0	741,9	36,8	76,12

I. (4) Vor Absorption mit rauchender Schwefelsäure.

Angew. Volumen (feucht)	111,4	12,9	741,8	517,2	22,72
Nach Zul. von O (feucht)	242,3	11,9	745,3	386,3	80,94
Nach Verpuffung (feucht)	211,2	12,5	745,8	417,5	64,10
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	179,5	13,5	745,9	449,2	50,80
Nach Zul. v. H (trocken)	317,4	12,7	744,5	311,4	131,4
Nach Verpuffung (feucht)	125,4	11,7	743,2	505,0	27,59

Absorption mit rauchender Schwefelsäure.

Angew. Volumen (trocken)	81,1	11,6	743,2	111,3	49,16
Nach Absorption (trocken)	79,5	11,7	744,0	111,2	48,25

II. (5) Nach Absorption mit Schwefelsäure.

Angew. Volumen (feucht)	110,4	9,2	755,0	519,1	24,30
Nach Zul. von O (feucht)	200,2	9,4	755,3	428,8	61,50
Nach Zul. v. Luft (feucht)	255,5	9,5	755,5	373,3	92,22
Nach Verpuffung (feucht)	227,3	9,5	755,7	401,9	75,76
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	196,2	8,5	763,2	432,5	62,90
Nach Zul. von H (trocken)	281,8	8,6	763,2	346,7	113,80
Nach Verpuffung (feucht)	173,3	8,7	763,0	455,5	50,24

Die procentische Zusammensetzung dieses Gases ist demnach folgende:

	I.	II.
CO_2	16,70	16,70
O	4,90	4,90
N	55,88	55,15
Durch Schwefelsäure abs. Kohlenwasserst.	1,47	1,47
Leichte Kohlenwasserstoffe	21,05	21,78
	100,00	100,00

Bei der Berechnung der Analysen I. und II. ergaben sich folgende Verhältnisse:

I. Die angewandten 22,72 Vol. enthielten 6,50 Kohlenwasserstoffe, welche bei der Verpuffung 13,30 CO_2 lieferten und 23,60 O verbrauchten; die Contraction betrug 16,84. — Nach der Bestimmung der Menge durch Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoffe müssen in 22,72 Volumen 0,42 Vol. derselben enthalten gewesen sein.

Die Analyse II. lieferte folgende Werthe: In 24,30 Vol. waren 6,88 Vol. Kohlenwasserstoffe vorhanden, denen 12,86 CO_2, 16,46 Contraction und 22,42 verbrauchter O entsprachen. Berechnet man diese Zahlen auf die Analyse I., so erhält man Differenzen, welche durch die Gegenwart der schweren Kohlenwasserstoffe (0,42 Vol.) erklärt werden. Die durch diese Rechnung erhaltenen Zahlen stimmen einigermaassen mit der Annahme, das absorbirte Gas sei Butylen.

	Gefunden	Berechnet
	0,42	0,42
CO_2	1,50	1,68
Contraction	1,60	1,26
Verbrauchter O	2,70	2,52

Die Zahlen der Analyse II. stimmen gut, wenn man annimmt, dass die verbrannten 6,88 Volumen aus 5,88 C_2H_6 und 1,0 CH_4 bestehen.

	Gefunden	Berechnet
	6,88	6,88
CO_2	12,86	12,76
Contraction	16,46	16,70
Verbrauchter O	22,42	22,58

Nach diesen Daten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung des ursprünglichen Gases:

CO_2	16,70
CH_4	3,17
C_2H_6	18,61
O	4,90
N	55,15
Durch Schwefelsäure absorb.	1,47
	100,00

Die Voraussetzung, das verbrannte Gas sei ein Gemenge von Grubengas und Aethylwasserstoff, ist allerdings eine willkürliche, da bekanntlich die eudiometrische Analyse eines aus mehreren unbekannten Kohlenwasserstoffen bestehenden Gases nicht über die Natur der einzelnen Bestandtheile Auskunft giebt; sie ermöglicht nur die Aufstellung der Formel des Gases, indem aus der durch die Verpuffung entstandenen Kohlensäure die Menge des Kohlenstoffs, aus der Contraction der Wasserstoffgehalt bestimmt werden kann. So erhält man aus den Zahlen der Analyse II. die Formel $C_{1,86}H_{5,57}$.

Die Annahme, dieses Gas bestehe nur aus Grubengas und Aethylwasserstoff, ist die einfachste und wohl auch wahrscheinlichste; denn in einer später mitgetheilten Analyse ergeben die gefun-

denen Zahlen fast unzweideutig die Anwesenheit des Aethylwasserstoffs. Von der Gegenwart freien Wasserstoffs konnte abgesehen werden, da dessen Vorkommen in analogen Gasen niemals mit Bestimmtheit beobachtet ist.

Die folgenden Analysen III., IV. und V. sind von einem Gase ausgeführt, welches denselben Kohlen etwa eine Woche später, als das, welches zu den Analysen I. und II. gedient hatte, entlockt wurde. III. ist die eudiometrische Bestimmung vor Absorption mit Schwefelsäure, IV. und V. wurden nach derselben ausgeführt. Die Kohlensäure und der Sauerstoff des Gases wurden nur einmal bestimmt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	157,3	7,5	747,3	64,7	103,30
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	141,9	7,8	743,2	80,2	91,47
Nach Abs. von O (trocken)	137,1	8,6	743,3	84,9	87,51
		III. (6)			
Angew. Volumen (feucht)	102,4	8,8	743,3	528,0	20,52
Nach Zul. von O (feucht)	199,9	8,6	742,6	430,1	58,95
Nach Zul. v. Luft (feucht)	261,4	8,6	742,6	368,7	92,65
Nach Verpuffung (feucht)	236,4	9,0	742,7	393,5	77,95
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	208,0	8,6	751,5	421,5	66,47
Nach Zul. von H (trocken)	310,5	8,8	751,4	318,6	130,20
Nach Verpuffung (feucht)	188,2	8,9	751,8	441,3	55,04
		IV. (7)			
Angew. Volumen (feucht)	89,7	7,6	765,0	540,8	18,89
Nach Zul. von O (feucht)	173,2	7,6	765,0	457,3	50,54
Nach Zul. v. Luft (feucht)	226,8	7,7	764,7	403,4	77,95
Nach Verpuffung (feucht)	204,2	7,7	764,7	426,0	65,70
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	184,3	7,4	760,8	445,0	56,48
Nach Zul. von H (trocken)	271,3	7,7	759,7	358,3	105,91
Nach Verpuffung (feucht)	159,0	8,0	759,0	471,4	43,19
		V. (8)			
Angew. Volumen (feucht)	72,2	7,6	765,0	440,2	22,27
Nach Zul. von O (feucht)	152,8	7,6	765,0	359,0	59,22
Nach Zul. v. Luft (feucht)	212,4	7,7	764,7	298,9	94,59
Nach Verpuffung (feucht)	189,5	7,8	764,7	322,0	80,13
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	169,3	7,4	760,8	342,4	69,00
Nach Zul. von H (trocken)	266,2	7,7	759,7	245,4	132,85
Nach Verpuffung (feucht)	153,1	8,0	759,0	359,3	58,26

Absorption mit rauchender Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trocken)	106,2	8,9	743,0	49,3	71,35
Nach Absorption (trocken)	103,4	8,9	751,8	52,2	70,06

Die folgende Zusammenstellung zeigt die aus diesen Analysen hervorgehende procentische Zusammensetzung des Gases:

		III.	IV.	V.
CO_2	11,40	—	—	—
O	3,80	—	—	—
Durch Schwefels. abs. Kohlenwasserst.	1,50	—	—	—
Kohlenwasserstoffe (CH_4 und C_2H_6)	—	22,45	22,05	22,63
N	—	60,85	61,25	60,67

Nimmt man an, das Gas enthalte 3,44 Proc. CH_4 und 18,88 Proc. C_2H_6, zusammen 22,32 Proc. (Mittel aus den Analysen IV. und V.), so stimmen die gefundenen Werthe gut mit den berechneten überein.

IV. (7) Gefunden		IV. (7) Berechnet	V. (8) Gefunden		V. (8) Berechnet
5,00	Volumen	5,06	6,05	Vol.	5,96
9,22	CO_2	9,34	11,13	CO_2	11,00
12,25	Contraction	12,26	14,46	Contr.	14,44
16,46	verbr. O	16,54	19,54	verbr. O	19,48

Berechnet man die Analyse III. nach dem Durchschnitt der Analysen IV. und V., so erhält man wiederum Differenzen, welche der durch Schwefelsäure absorbirbare Antheil des Gases veranlasst. In den angewandten 20,52 Vol. sollen 0,37 Vol. von diesen Kohlenwasserstoffen enthalten sein. Nach der Berechnung ergeben sich folgende Verhältnisse: 0,37 Vol. haben 1,53 CO_2 geliefert, 2,82 O verbraucht; die entsprechende Contraction betrug 1,64. Diese Werthe kommen den durch Verbrennung eines Gemenges von Amylen und Butylen resultirenden Zahlen am nächsten. Nur die gefundene Contraction ist zu gross.

In Betreff der Kohlenwasserstoffe zeigt sich also dies Gas fast gleich zusammengesetzt, wie das zuerst untersuchte. Da das Auftreten von Aethylwasserstoff noch niemals in Grubengasen und auch nicht in den Producten der trocknen Destillation von Steinkohlen

nachgewiesen ist [1]), so wurde, und zwar nach Verlauf von etwa zwei Wochen dieselbe Kohle auf ihre Gase geprüft. Die Analysen VI., VII. und VIII. sind von dem bei dieser Gelegenheit aufgesammelten Gase ausgeführt; VI. ist die Analyse des von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Gases vor der Absorption mit Schwefelsäure, VII. und VIII. die eudiometrische Bestimmung des Gases nach dieser Absorption.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	204,4	7,0	764,4	19,2	147,10
Nach Abs. v. CO_2 (trocken)	183,7	6,6	760,8	40,0	129,30
Nach Abs. von O (trocken)	178,9	7,4	759,0	45,0	127,70

Absorption mit Schwefelsäure.

Angew. Volumen (trocken)	141,5	7,0	758,9	12,8	102,90
Nach Abs. von O (trocken)	140,5	7,6	755,2	15,2	101,20

VI. (9)

Angew. Volumen (feucht)	120,4	8,5	755,1	508,9	27,55
Nach Zul. von O (feucht)	205,5	8,1	755,0	423,4	64,56
Nach Zul. v. Luft (feucht)	270,1	8,3	755,0	358,6	101,76
Nach Verpuffung (feucht)	240,6	8,1	755,1	388,2	83,84
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	213,2	8,2	755,7	415,8	70,36
Nach Zul. v. H (trocken)	292,4	8,7	755,6	336,3	118,82
Nach Verpuffung (feucht)	193,2	8,8	755,4	436,1	58,17

VII. (10)

Angew. Volumen (feucht)	64,7	8,5	755,1	448,5	18,70
Nach Zul. von O (feucht)	142,2	8,1	755,0	370,1	52,05
Nach Zul. v. Luft (feucht)	203,1	8,3	755,0	308,9	86,31
Nach Verpuffung (feucht)	185,5	8,1	755,1	326,6	75,76
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	169 1	8,2	755,7	343,2	67,72
Nach Zul. von H (trocken)	254,7	8,7	755,6	257,8	122,88
Nach Verpuffung (feucht)	126,5	8,8	755,4	386,3	44,19

[1]) Aus dem amerikanischen Petroleum hat E. Ronalds (Chemischer Jahresbericht 1865, 507) ein Gemenge von Aethyl- und Propylwasserstoff erhalten. Man kann mit Sicherheit voraussehen, dass dieselben Gase in den die Petroleumquellen häufig begleitenden Gasausbrüchen enthalten sind.

VIII. (11)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	65,8	8,1	752,6	447,1	19,00
Nach Zul. von O (feucht)	135,1	8,5	748,1	377,0	47,54
Nach Zul. v. Luft (feucht)	206,8	8,6	748,5	305,1	87,23
Nach Verpuffung (feucht)	189,2	9,3	748,5	322,6	76,35
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	172,1	8,7	747,8	339,9	68,03
Nach Zul. von H (trocken)	250,2	8,5	751,1	262,9	118,46
Nach Verpuffung (feucht)	143,9	9,3	751,2	369,4	51,92

Nach diesen Analysen enthielt das Gas in 100 Theilen

		VI.	VII.	VIII.
CO_2	12,10	—	—	—
O	1,10	—	—	—
Durch Schwefels. absorbirbare Kohlenwasserstoffe	1,60	—	—	—
CH_4 und C_2H_6	—	19,96	19,90	20,18
N	—	65,24	65,30	65,02

Die in den Analysen VII. und VIII. gefundenen Zahlen lassen sich gut mit der Annahme vereinigen, das untersuchte Gas habe 3,19 Proc. Grubengas und 16,85 Proc. Aethylwasserstoff enthalten.

VII. (10) Gef.	VII. (10) Ber.	VIII. (11) Gef.	VIII. (11) Ber.
4,31 Vol.	4,40 Vol.	4,50 Vol.	4,46 Vol.
8,04 CO_2	8,10 CO_2	8,32 CO_2	8,23 CO_2
10,55 Contr.	10,65 Contr.	10,88 Contr.	10,80 Contr.
14,28 O.	14,35 O.	14,70 O.	14,57 O.

Die für VII. berechneten 4,40 Vol. bestehen aus 0,70 Grubengas und 3,70 Aethylwasserstoff, die für VIII. zu Grunde gelegten 4,46 Vol. enthalten 0,71 Grubengas und 3,75 Aethylwasserstoff.

Für den Antheil des Gases VI., welcher durch Schwefelsäure absorbirbar ist, werden, wenn das Mittel aus den Analysen VII. und VIII. zu Grunde gelegt wird, folgende Zahlen erhalten: In den angewandten 27,55 Volumen sind enthalten 0,5 Vol., welche verbrannt 1,7 CO_2 liefern; der nöthige Sauerstoff beträgt 3,7, die Contraction 2,4. Man ersieht aus diesen Werthen, dass ein Kohlenwasserstoff von höherem Atomgewicht vorliegt.

Von dem Gedanken ausgehend, durch Zersetzung dieses Gases mittelst starker elektrischer Funken eine weitere Bestätigung der nach den Analysen berechneten Zusammensetzung zu erhalten, unter-

warf ich den Rest des Gases, welches zu den Analysen VII. und VIII. gedient hatte, der Einwirkung eines kräftigen Funkenstroms. Die Platinspitzen, zwischen denen die Funken übersprangen, waren etwa 15 Millimeter entfernt. Die folgenden Analysen wurden ausgeführt:

(12)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volum (trocken)	42,1	8,6	745,0	172,2	23,38
Nach $^1/_4$stündiger Einwirkung der Funken (trocken)	56,8	6,1	752,6	157,4	33,07
Nach Absorpt. m. KHO (trocken)	55,8	6,6	754,1	157,3	32,52

Nachdem durch die Kalikugel das gebildete Cyan (das entstandene Cyankalium konnte deutlich nachgewiesen werden) entfernt war, wurde das Gas mit rauchender Schwefelsäure behandelt.

(13)

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trocken)	57,4	6,2	754,1	96,3	37,09
Nach Absorption (trocken)	52,4	6,1	745,2	101,9	32,59

Die Analyse des übrigen Gases gab folgende Resultate:

(14)

	Beob Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule uber d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	65,8	7,5	744,8	447,7	18,53
Nach Zul. von O (feucht)	134,6	7,3	744,8	378,3	47,05
Nach Verpuffung (feucht)	110,7	7,3	744,8	402,5	36,09
Nach Absorpt. m. KHO (trocken)	106,7	5,8	752,1	406,4	36,12

Die letzte Analyse zeigt, dass nach Absorption mit Schwefelsäure keine Kohlenwasserstoffe mehr in dem Gase enthalten waren;

die angewandten 18,53 Vol. enthielten 7,31 Wasserstoff und 11,22 Stickstoff; berechnet man mit Hülfe dieser Werthe und der vorhergehenden Analyse (Absorption mit Schwefelsäure) die Zusammensetzung des obigen nach Entfernung des Cyans übrig gebliebenen Gases, so findet man, dass die erhaltenen 32,52 Vol. aus 11,22 Wasserstoff, 17,35 Stickstoff und 3,95 durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffen bestehen. Nach den Analysen VII. und VIII. desselben Gases sollen die ursprünglichen 23,38 Vol. 0,88 Grubengas, 4,62 Aethylwasserstoff und 17,88 Stickstoff enthalten. Auf Kosten von Stickstoff ist jedoch Cyan gebildet worden, und zwar 0,55 Vol. Zieht man den entsprechenden Stickstoffgehalt von dem verlangten 17,88 ab, so erhält man 17,33, welcher Werth mit dem gefundenen 17,35 sehr nahe übereinstimmt. Nach Berthelot[1]) vereinigt sich Stickstoff mit Acetylen durch den elektrischen Funken zu Blausäure, während die eben mitgetheilten Zahlen die Bildung von Cyan wahrscheinlicher machen.

Die gesuchte nähere Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe geht aus diesem Versuch nicht mit Bestimmtheit hervor. Die in dem zerlegten Gase enthaltenen 11,22 Wasserstoffvolume und die dem durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoff, wenn derselbe Acetylen ist, entsprechenden 3,95 Vol. Wasserstoff ergeben 15,17 Vol., während den Mengen Aethylwasserstoff und Grubengas (nach Analyse VII. und VIII.) 15,62 Vol. Wasserstoff entsprechen. Der Verlust erklärt sich aus der unvermeidlichen Bildung condensirter Producte.

Nach allen Analysen unterscheidet sich die Schichtenkohle, welche 5 Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt war, in Betreff der eingeschlossenen Gase wesentlich von der zuerst besprochenen Kohle, welche demselben Flötze angehört, jedoch frisch gebrochen war; die Tiefen, aus denen beide stammen, sind nur wenig verschieden.

Die beiden nächst untersuchten Kohlen waren dem Zachkohlenflötz entnommen.

III. Zachkohle aus 680 Meter Tiefe. Frischer Anbruch.

Schiefrige, aus glänzenden und matten Schichten bestehende Pechkohle.

330 Grm. derselben lieferten 84 Cc. Gas, also 100 Grm. 25,5 Cc.

Von dem Gase wurde die folgende Analyse gemacht:

[1]) Compt. rend. 67, 1141.

(15)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	160,2	14,4	759,2	28,7	109,30
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	151,8	12,3	758,5	36,3	104,91
Nach Abs. v. O (trocken)	150,4	11,8	760,2	37,3	104,23
Angew. Volumen (feucht)	168,0	11,8	760,2	341,7	65,74
Nach Zul. v. O (feucht)	303,5	10,9	756,9	205,6	158,07
Nach Verpuffung (feucht)	218,8	11,3	756,5	290,5	95,81
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	165,9	11,0	753,2	345,4	65,03
Nach Zul. von H (trocken)	273,2	11,4	753,1	237,7	135,17
Nach Verpuffung (feucht)	128,4	11,4	753,1	381,1	44,61

Durch rauchende Schwefelsäure hatte das Gas keine Volumverminderung erlitten.

Das Gas hatte folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	4,02
CH_4	45,00
O	0,62
N	50,36
	100,00

IV. Zachkohle aus 656 Meter Tiefe.

Dem Wetterstrom $1^1/_2$ Jahre ausgesetzt.

245 Grm. derselben gaben 45,5 Cc. Gas ab. 100 Grm. entsprechen 18,6 Cc.

Die Kohle trägt Spuren der Verwitterung an sich; im Innern glänzender Bruch.

Analyse des eingeschlossenen Gases. (16)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	152,6	11,0	739,1	39,0	101,26
N. Abs. der CO_2 (trock.)	148,5	12,8	740,8	43,0	98,98
Nach Abs. v. O (trocken)	147,7	13,4	741,8	43,8	98,28
Angew. Volumen (feucht)	81,7	13,3	741,9	431,7	23,28
Nach Zul. von O (feucht)	170,8	12,0	745,3	342,2	64,23
Nach Zul. v Luft (feucht)	242,6	12,3	745,5	274,2	106,93
Nach Verpuffung (feucht)	185,3	12,7	745,8	327,5	72,14
N. Abs. der CO_2 (trock.)	149,3	13,7	745,9	363,8	54,40
N. Zul. von H (trocken)	217,0	12,7	744,5	295,8	93,00
Nach Verpuffung (feucht)	140,3	12,3	743,2	372,6	48,32

Nach vorstehender Analyse enthielt das Gas in 100 Theilen:

CO_2	2,25
CH_4	73,16
O	0,70
N	23,89
	100,00

V. Lehekohle aus 560 Meter Tiefe. Frischer Anbruch.

Harte, unregelmässig schiefrige Kohle mit glänzendem Bruch. Sie zeigte sehr lebhafte Gasentwickelung: 310 Grm. lieferten 170 Cc. Gas, 100 Grm. 52,8 Cc.

Analyse des eingeschlossenen Gases. (17)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	137,9	12,3	760,2	15,4	96,87
N. Abs. der CO_2 (trock.)	135,8	12,0	758,6	18,4	96,29
Nach Abs. v. O (trock.)	135,8	11,9	759,0	18,5	96,27
Angew. Volumen (feucht)	148,1	12,3	760,2	483,4	37,71
Nach Zul. von O (feucht)	333,9	11,1	756,9	296,8	144,46
Nach Zul. v. Luft (feucht)	383,3	11,1	756,9	247,1	184,13
Nach Verpuffung (feucht)	336,1	11,3	756,5	294,7	145,82
N. Abs. der CO_2 (trock.)	305,5	11,1	753,2	325,0	125,80
N. Zul. von H (trocken)	492,5	11,4	753,2	139,5	290,15
Nach Verpuffung (feucht)	203,0	11,3	753,1	428,2	61,38

Das Gas besitzt folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	0,60
CH_4	51,40
O	Spur
N	48,00
	100,00

VI. Lehekohle aus 690 Meter Tiefe, dem Wetterstrom 5 Jahre ausgesetzt. Dieselbe hatte ein verwittertes Aussehen, war bröcklich. Schieferung undeutlich.

Die von dieser Kohle eingeschlossene Gasmenge war sehr gering; bei einem Versuche lieferten 300 Grm. 41 Cc., entsprechend 13,6 Cc. auf 100 Grm.

Die nähere Untersuchung der Gase führte zu ähnlichen Ergebnissen, wie die bei Kohle II. mitgetheilten waren. Allerdings zeigen die folgenden Analysen nicht in derselben gleichmässigen Weise an, dass ein Gemenge von Grubengas und Aethylwasserstoff vorliegt.

Wiederum zeigt sich als Begleiter dieser beiden Gase ein durch Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoff.

Von dem zuerst untersuchten Gase ging leider die eudiometrische Bestimmung, welche vor der Absorption mit Schwefelsäure ausgeführt wurde, verloren.

I. (18)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	150,9	10,8	751,8	37,0	102,40
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	138,7	9,6	755,0	48,9	94,60
Nach Abs. von O (trocken)	135,9	10,3	755,0	51,7	92,10

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trocken)	89,1	9,3	756,2	103,1	56,30
Nach Absorpt. (trocken)	87,3	6,2	757,9	105,0	55,70

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	101,7	7,7	754,8	405,6	33,75
Nach Zul. von O (feucht)	227,6	7,6	753,9	284,9	102,10
Nach Verpuffung (feucht)	174,1	7,1	747,9	338,6	68,20
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	130,6	10,3	739,7	382,1	45,00
Nach Zul. von H (trocken)	261,3	11,0	739,3	251,0	122,70
Nach Verpuffung (feucht)	135,0	11,2	738,9	377,6	45,60

Aus dieser Analyse berechnet sich folgende Zusammensetzung des Gases:

CO_2	7,62
O	2,44
N	50,75
Durch Schwefels. absorb. Gas	0,96
C_2H_6	22,35
CH_4	15,88
	100,00

Die durch die eudiometrische Bestimmung gefundenen Werthe sind im Folgenden mit den berechneten zusammengestellt:

Gefunden in 33,75 Vol.	Berechnet in 33,75 Vol.
14,5 $C_2H_6 + CH_4$	14,6
23,2 gebildete CO_2	23,4
33,9 Contraction	33,6
42,6 verbrauchter O	42,4

Die berechneten 14,6 Vol. enthalten 8,8 C_2H_6 und 5,8 CH_4.

Die Analysen II., III. und IV. wurden von einem Gase ausgeführt, das eine Woche später aus derselben Kohle getrieben war.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	179,8	12,3	745,8	44,0	118,90
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	163,0	12,3	743,5	58,1	106,90
Nach Abs. von O (trocken)	158,7	11,6	744,0	62,4	103,80

II. (19)

Eudiometrische Analyse vor der Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	80,8	9,0	755,0	432,2	24,60
Nach Zul. von O (feucht)	165,8	9,2	755,3	347,0	64,09
Nach Zul. v. Luft (feucht)	213,8	9,4	755,5	299,1	92,48
Nach Verpuffung (feucht)	168,4	9,4	755,7	344,3	65,50
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	129,4	8,3	763,2	383,6	47,70
Nach Zul. von H (trock.)	200,9	8,4	763,2	312,0	87,94
Nach Verpuffung (feucht)	146,8	8,5	763,0	366,5	55,30

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trock.)	113,2	8,7	757,0	41,3	78,52
Nach Absorpt. (trocken)	110,4	8,2	763,0	42,8	77,20

III. (20)

Analyse des nach Absorption mit Schwefelsäure übrigen Gases.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	68,5	8,6	761,1	443,6	20,53
Nach Zul. von O (feucht)	160,2	8,0	751,1	351,6	60,94
Nach Zul. v. Luft (feucht)	269,4	8,1	750,8	242,4	130,90
Nach Verpuffung (feucht)	243,1	8,1	749,0	268,5	112,05
Nach Abs. d CO_2 (trocken)	222,1	8,0	743,2	289,9	97,84
Nach Zul. von H (trocken)	405,5	8,4	743,7	107,1	250,45
Nach Verpuffung (feucht)	309,6	8,9	743,3	203,0	159,45

IV. (21)

Analyse desselben Gases.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	76,4	8,7	743,4	436,7	22,09
Nach Zul. von O (feucht)	154,3	8,6	742,6	358,6	56,20
Nach Zul. v. Luft (feucht)	280,5	8,7	742,6	232,3	136,45
Nach Verpuffung (feucht)	252,3	9,1	742,7	260,2	115,85
Nach Absorpt. (trocken)	224,9	8,6	751,1	288,0	100,90
Nach Zul. von H (trock.)	300,3	8,8	751,4	212,3	156,84
Nach Verpuffung (feucht)	199,7	8,9	751,8	312,4	83,35

Die aus den Analysen III. und IV. erhaltenen Zahlen fügen sich am besten der Annahme, der verbrennliche Theil des Gases habe ausser Aethylwasserstoff und Grubengas geringe Mengen Kohlenoxyd enthalten.

Folgende allgemeine procentische Zusammensetzung wurde erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
CO_2	10,10	—	—	—
O	2,60	—	—	—
Durch Schwefels. absorb. Gas	1,45	—	—	—
$C_2H_6 + CH_4 + CO$	—	35,10	35,13	35,50
N	—	50,75	50,72	50,35

Nimmt man nun an, das Gas habe in 100 Theilen 23,32 Aethylwasserstoff, 10,18 Grubengas und 1,82 Kohlenoxyd enthalten, zusammen 35,32 Proc. (Mittel aus den Analysen III. und IV.), so berechnet man folgende Werthe, welche mit den gefundenen nahe übereinstimmen.

III. (20)

Berechnet in 20,53 Vol.		Gefunden in 20,53 Vol.
8,45	$C_2H_6 + CH_4 + CO$	8,40
14,02	gebildete CO_2	14,20
19,03	Contraction	18,85
24,60	verbrauchter O	24,66

IV. (21)

Berechnet in 22,09 Vol.		Gefunden in 22,09 Vol.
9,10	(C_2H_6, CH_4 und CO)	9,15
15,10	geb. CO_2	14,95
20,51	Contraction	20,60
26,49	verbrauchter O	26,40

Bei der Berechnung der Analysen III. und IV. auf II. ergaben sich folgende höchst unwahrscheinliche Werthe für die in 24,60 Vol. enthaltenen 0,41 Vol. des durch Schwefelsäure absorbirbaren Gases. Denselben soll entsprechen: 1,05 CO_2, 4,78 Contraction und 5,39 verbrauchter O. Aus diesen Daten lässt sich auf keinen bekannten Kohlenwasserstoff schliessen.

Leider genügte die Menge des Gases nur für die mitgetheilten Analysen, so dass die Anwesenheit von Kohlenoxyd durch Absorption desselben und weitere eudiometrische Bestimmungen nicht mit der nöthigen Schärfe erwiesen werden konnte.

Der Rest dieser Kohlen wurde erst 2 Monate, nachdem das eben besprochene Gas analysirt war, auf die eingeschlössenen Gase verarbeitet. Im Verlauf dieser Zeit lagen die Kohlen an einem kühlen, die Temperatur kaum ändernden Ort. Während schon in der Zusammensetzung des Gases, welches zu den Analysen II., III. und IV. gedient hatte, eine Abnahme der Kohlenwasserstoffe bei Vergleich mit dem Gase, welches zuerst gesammelt war (Analyse I.), zu bemerken war, hatte das Gas, welches nach 2 Monaten aufgefangen wurde, eine grössere Menge dieser Bestandtheile eingebüsst. Wegen ungenügender Quantität verzichtete ich auf die eudiometrische Bestimmung vor der Absorption mit Schwefelsäure; die Analysen V. und VI. sind nach dieser ausgeführt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	153,6	8,4	741,0	70,1	98,75
Nach Abs. d. CO_2 (trock.)	136,4	7,5	748,0	87,3	87,71
Nach Abs. von O (trocken)	133,4	8,5	747,0	90,6	84,92

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trock.)	106,2	8,7	746,5	49,9	71,73
Nach der Abs. (trocken)	104,6	8,0	742,8	50,6	70,35

V. (22)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	80,8	9,2	742,5	432,1	23,58
Nach Zul. v. Luft (feucht)	147,0	9,4	742,4	365,3	52,36
Nach Zul. von O (feucht)	202,0	9,5	741,0	311,1	82,21
Nach Verpuffung (feucht)	182,7	9,6	740,7	330,2	70,96
Nach Abs. d. CO_2 (trock.)	163,8	8,5	735,6	349,2	61,38
Nach Zul. von H (trock.)	251,0	8,7	735,8	261,9	115,28
Nach Verpuffung (feucht)	156,8	8,8	735,5	356,2	56,33

VI. (23)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	85,6	8,7	735,3	426,4	24,94
Nach Zul. v. Luft (feucht)	164,0	8,8	735,4	347,9	60,22
Nach Zul. von O (feucht)	208,1	8,8	735,5	303,6	85,38
Nach Verpuffung (feucht)	187,9	8,9	735,7	323,8	73,43
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	167,1	8,8	738,0	344,9	63,63
Nach Zul. von H (trock.)	249,1	9,2	737,6	362,5	114,50
Nach Verpuffung (feucht)	177,3	9,4	738,4	334,6	67,76

Aus den Analysen ist die folgende Zusammensetzung des Gases berechnet:

		V.	VI.
CO_2	11,18	—	—
O	2,82	—	—
Durch Schwefels. absorb.	1,65	—	—
Aethylwasserstoff	—	16,48	16,24
N	—	67,87	68,11

V. Gefunden in 23,58 Vol.	V. Berechnet in 23,58 Vol.
4,61 C_2H_6	4,61 C_2H_6
9,52 CO_2	9,22 CO_2
11,31 Contraction	11,50 Contraction
16,22 verbrauchter O.	16,13 verbrauchter O.

VI. Gefunden in 24,94 Vol.	VI. Berechnet in 24,94 Vol.
4,80 C_2H_6	4,80 C_2H_6
9,80 CO_2	9,60 CO_2
11,95 Contraction	12,00 Contraction
16,95 verbrauchter O.	16,80 verbrauchter O.

Wir ersehen aus diesem Resultat, wenn wir die früheren Analysen (I., III. und IV.) zur Vergleichung heranziehen, dass die Verringerung des Gehalts an verbrennlichen Bestandtheilen nicht gleichmässig vor sich gegangen ist. Das Grubengas ist vollständig verschwunden. Die in beiden Analysen V. und VI. gefundenen Werthe für die bei der Verpuffung gebildete Kohlensäure und den verbrauchten Sauerstoff weisen auf die Gegenwart einer geringen Menge eines höheren Kohlenwasserstoffs, etwa des Propylwasserstoffs, hin. Bei

dem vergleichenden Rückblick auf alle mit Kohlen angestellten Versuche und deren Ergebnisse werde ich speciell die bei den Kohlen II. und VI. aufgetretenen Verhältnisse besprechen.

Versuche mit Kohlen aus der Plauen'schen Formation.

Durch die Güte des Herrn Professor **Krutsch** zu Tharand standen mir Kohlen aus drei Flötzen zu Gebot; sie stammten, frisch gebrochen, aus dem Schacht von Burgk und wurden sofort in der bekannten Weise auf die in ihnen eingeschlossenen Gase verarbeitet. Alle drei Sorten waren reich mit Schwefelkies durchwachsen, ihnen fehlte der Glanz und die Schwärze der echten Steinkohlen; sie zeigten eine grauschwarze Farbe.

Die Zusammensetzung der Gase war, wie die folgenden Analysen zeigen werden, sehr einfach.

I. Harter Schiefer.

Die Gasentwickelung [1]) war sehr reichlich.

(24)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	146,3	21,2	753,1	46,1	93,45
Nach Abs. d. CO_2 (trock.)	80,8	19,6	753,3	111,8	47,95
Nach Abs. von O (trock.)	78,8	19,8	753,2	113,8	47,00
Angew. Volumen (feucht)	81,8	19,0	753,0	429,9	23,54
Nach Zul. von O (feucht)	162,4	19,0	752,6	349,2	58,78
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht) . . .	162,2	18,6	752,8	349,4	58,84

[1]) Die Bestimmungen der eingeschlossenen Gasmenge habe ich zu machen versäumt.

II. Weicher Schiefer.

Gasentwickelung ebenfalls sehr lebhaft.

(25)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	192,9	20,7	752,7	30,1	126,30
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	127,1	20,8	757,0	96,1	78,10
Nach Abs. von O (trock.)	125,3	21,0	754,6	97,8	76,55
Angew. Volumen (feucht)	153,1	20,1	755,2	360,2	53,84
Nach Zul. von O (feucht)	234,3	19,7	755,2	279,1	100,31
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht) . . .	234,3	19,7	755,1	279,1	100,29

III. Maschinen-Schiefer.

Bei dieser Kohle war die Gasentwickelung am reichsten.

(26)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	169,0	21,0	756,9	22,8	112,30
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	84,6	21,3	752,6	106,9	50,68
Nach Abs. von O (trock.)	82,4	21,2	753,1	109,2	49,30
Angew. Volumen (feucht)	117,1	20,3	750,5	395,6	37,85
Nach Zul. von O (feucht)	172,0	20,4	751,0	340,8	61,95
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht) . . .	172,7	20,4	748,0	340,1	61,85

Die aus den Analysen hervorgehende Zusammensetzung ist folgende:

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
CO_2	48,7	38,2	54,9
N	49,5	60,6	43,9
O	1,8	1,2	1,2
	100,0	100,0	100,0

Grubengas fehlte in den drei Gasen oder war nur spurenweise in III. enthalten.

Untersuchung westphälischer Kohlen.

In der Erwartung, dass die Fettkohlen Westphalens in Betreff der von ihnen eingeschlossenen Gase sich eigenthümlich verhalten würden, unterwarf ich zwei Kohlen aus der Essener Gegend einer Prüfung in dieser Richtung. Die eine Kohle stammte aus der Zeche „Zollverein“, die andere aus der Zeche „Consolidation“. Beide waren echte Fettkohlen, bei der Leuchtgasfabrikation sehr beliebt.

Die Gasmengen, welche beide enthielten, waren gering.

I. Zollverein.

400 Grm. lieferten 90 Cc., 100 Grm. also 22,5 Cc.

Analyse des Gases:

(27)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	163,0	8,2	763,0	60,7	109,86
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	151,6	8,0	761,0	71,1	101,62
Nach Abs. d. O (trocken)	149,2	6,9	752,4	73,6	98,78
Angew. Volumen (feucht)	114,5	7,6	751,9	516,9	25,31
Nach Zul. von O (feucht)	234,2	7,9	751,1	396,2	76,70
Nach Zul. v. Luft (feucht)	298,7	8,0	750,8	331,6	119,33
N. Verpuffung mit Knallgas (feucht)	298,8	7,8	749,0	331,5	119,05

Nach der Analyse enthielt das Gas nur Spuren Grubengas und war, wie folgt, zusammengesetzt:

In 100 Theilen:

CO_2	7,50
O	2,59
N	89,91
	100,00

II. Consolidation.

340 Grm. dieser Kohle gaben 59 Cc., also 100 Grm. 17,4 Cc.

Die Analyse des Gases lieferte folgende Zahlen:

(28)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	158,1	8,2	756,0	66,9	104,53
Nach Abs. v. CO_2 (trocken)	153,4	8,4	755,4	71,0	101,85
Nach Abs. von O (trocken)	148,2	7,5	752,8	76,6	97,53
Angew. Volumen (feucht)	116,6	9,1	751,1	514,3	25,74
Nach Zul. von O (feucht)	168,7	8,6	751,0	462,0	45,91
Nach Zul. v. Luft (feucht)	194,5	8,7	751,0	435,8	57,83
Nach Verpuffung (feucht)	165,1	9,0	751,0	465,8	44,21
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	146,3	9,2	749,3	484,7	37,45
Nach Zul. von H (trocken)	208,6	8,8	745,2	421,9	65,34
Nach Verpuffung (feucht)	152,5	9,0	745,0	478,5	38,08

Hiernach enthielt das Gas in 100 Theilen:

CO_2	2,56
O	4,11
N	68,48
CH_4	24,85
	100,00

Versuche mit Bochumer Kohlen.

Herr Director Dach (der Zeche Constantin der Grosse bei Bochum) hat mit ausnehmendster Freundlichkeit mich mit Kohlen aus einer Reihe von Flötzen der Fettkohlenpartie versehen. Von jeder Sorte — es waren deren sechs — standen mir frisch gebrochene und Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzte Kohlen zur Verfugung.

Im Folgenden werde ich zuerst die frisch gebrochenen Kohlen abhandeln und zwar mit denen des ältesten Flötzes beginnen und zu den jüngeren Kohlen aufsteigen.

I. Sonnenschein (Name des Flötzes).

Deutliche Schichtung, hin und wieder Schwefelkies vorhanden

240 Grm. lieferten 121,5 Cc., 100 Grm also 50,6 Cc.

Analyse des Gases:

(29)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	178,8	9,3	737,2	42,8	118,57
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	167,1	8,1	751,0	56,0	112,79
Nach Abs. d. O (trocken)	163,3	8,5	753,1	60,9	109,63
Angew. Volumen (feucht)	78,3	7,5	758,0	437,1	23,88
Nach Zul. von O feucht)	117,6	7,4	758,2	397,0	40,49
Nach Verpuffung (feucht)	97,5	6,9	758,4	417,3	31,75
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	85,0	6,0	759,1	429,9	27,40
Nach Zul. von H (trocken)	131,6	6,0	759,0	382,8	48,40
Nach Verpuffung (feucht)	80,2	6,3	760,5	434,6	25,00

Das Gas enthielt in 100 Theilen:

CO_2	4,87
O	2,66
N	75,82
CH_4	16,65
	100,00

II. Dickebank.

Der Kohle I. sehr ähnlich.

245 Grm. ergaben 106 Cc. (100 Grm. entsprechen 43,3 Cc.)

Folgende Analyse dieses Gases wurde ausgeführt.

(30)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	176,8	6,5	758,4	24,0	125,58
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	171,8	5,7	759,1	29,1	122,85
Nach Abs. des O (trocken)	169,2	6,5	758,9	31,7	120,18
Angew. Volumen (feucht)	77,9	7,3	751,1	436,7	23,27
Nach Zul. v. Luft (feucht)	180,7	7,5	751,1	332,6	72,27
Nach Zul. von O (feucht)	223,0	7,8	751,3	290,3	98,26
Nach Verpuffung (feucht)	203,4	7,8	751,4	310,1	85,70
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	189,7	7,9	753,2	321,8	79,50
Nach Zul. von H (trocken)	313,6	8,0	753,1	198,2	169,07
Nach Verpuffung (feucht)	221,8	8,1	752,9	290,1	97,97

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	2,18
O	2,12
N	70,51
CH_4	25,19
	100,00

III. Präsident.

Undeutlich schieferige, leicht zerfallende Kohle, nähert sich der Russkohle.

250 Grm. enthielten 148 Cc. Gas, 100 Grm. also 59,2 Cc.

Analyse des Gases:

(31)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol
Angew. Volumen (feucht)	145,0	6,3	759,2	23,5	103,26
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	138,3	7,7	751,3	28,3	97,25
Nach Abs. von O (trocken)	136,4	7,8	751,7	33,9	95,19
Angew. Volumen (feucht)	127,5	7,5	751,3	428,0	39,24
Nach Zul. v. Luft (feucht)	238,0	7,6	751,5	317,3	98,69
Nach Zul. von O (feucht)	299,1	7,8	751,4	255,6	141,88
Nach Verpuffung (feucht)	262,4	7,8	750,8	292,9	114,80
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	241,6	7,3	741,4	310,9	101,30
Nach Zul. von H (trocken)	369,7	7,5	741,2	182,9	200,91
Nach Verpuffung (feucht)	266,8	7,8	741,0	287,8	115,51

In 100 Theilen enthielt das Gas nach dieser Analyse:

CO_2	5,82
O	1,99
N	60,62
CH_4	31,57
	100,00

IV. Wilhelm.

Kohle mit undeutlicher Schieferung, hin und wieder faserig, zeigt Graphitglanz.

250 Grm. lieferten 136 Cc. Gas, 100 Grm. 54,4.

Analyse des Gases:

(32)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule uber d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	144,4	7,8	751,3	10,0	102,98
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	141,2	7,3	752,8	13,8	101,62
Nach Abs. des O (trocken)	139,2	7,8	752,9	14,2	99,97
Angew. Volumen (feucht)	84,7	7,7	751,3	428,2	26,00
Nach Zul. v. Luft (feucht)	185,8	7,8	751,5	327,0	75,26
Nach Zul. von O (feucht)	220,3	8,0	751,4	292,9	96,39
Nach Verpuffung (feucht)	194,2	8,0	750,8	319,0	79,94
Nach Abs. d. CO_2 (trocken)	180,7	7,8	741,2	332,2	71,87
Nach Zul. von H (trocken)	257,7	8,4	741,0	255,5	121,40
Nach Verpuffung (feucht)	192,0	8,8	740,9	321,7	76,39

Die berechnete procentische Zusammensetzung des Gases ist folgende:

CO_2	1,30
O	1,60
N	66,85
CH_4	30,25
	100,00

V. Franziska.

Deutlich schieferige, an Schwefelkies reiche Kohle.

210 Grm. gaben 114,5 Cc. Gas, 100 Grm. entsprechen 54,5 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(33)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	185,7	7,7	749,2	40,8	126,57
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	182,6	7,1	741,4	44,6	124,01
Nach Abs. von O ((trock.)	181,4	8,5	740,9	42,5	122,87
Angew. Volumen (feucht)	113,2	9,0	740,3	399,8	36,48
Nach Zul. von O (feucht)	161,9	8,8	740,5	351,1	59,74
Nach Verpuffung (feucht)	146,9	8,9	740,6	366,8	51,97
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	135,8	8,7	743,2	377,6	48,10
Nach Zul. von H (trock.)	214,9	9,1	743,5	298,3	92,59
Nach Verpuffung (feucht)	133,4	9,3	743,4	380,1	45,70

Nach dieser Analyse enthält das Gas in 100 Theilen:

CO_2	2,02
O	0,90
N	86,43
CH_4	10,65
	100,00

VI. Leonhard.

Diese Kohle zeigt deutliche Schieferung und ist ebenfalls schwefelkieshaltig.

250 Grm. lieferten 105 Cc. Gas, 100 Grm. entsprechen 42 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(34)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	174,2	7,7	749,2	44,0	118,15
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	161,0	7,0	741,4	16,8	113,75
Nach Abs. des O (trock.)	161,2	8,4	740,9	16,6	113,28
Angew. Volumen (feucht)	105,3	8,7	740,3	451,2	28,65
Nach Zul. von O (feucht)	153,1	8,6	740,5	403,2	48,83
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht) . . .	144,1	8,6	743,2	411,7	45,15
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	138,0	9,3	743,4	418,2	43,40
Nach Zul. von H (trock.)	232,5	8,6	743,4	323,0	96,97
Nach Verpuffung (feucht)	149,7	8,6	743,4	406,5	47,67

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	3,72
O	0,39
N	90,19
CH_4	5,70
	100,00

Analysen von Gasen aus denselben Kohlen, nachdem dieselben Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt waren.

Die Analysen wurden nach Bestimmung der bei der Verpuffung erfolgten Contraction und der gebildeten Kohlensäure abgebrochen, da aus diesen Elementen mit Sicherheit hervorging, dass die untersuchten Gase von verbrennlichen Bestandtheilen nur Grubengas enthielten.

I. Sonnenschein.

Dem äusseren Ansehen nach der entsprechenden frisch gebrochenen Kohle sehr ähnlich, nur leichter zerfallend.

Diese vollkommene Aehnlichkeit mit den frischen Kohlen aus demselben Flötze erstreckt sich auf alle im Folgenden besprochenen Kohlen.

250 Grm. der Kohle I. lieferten 108 Cc. Gas, 100 Grm wurden entsprechen 43,2 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(35)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	148,1	8,8	740,5	19,6	102,22
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	133,2	7,8	735,6	34,0	90,85
Nach Abs. von O (trock.)	129,4	8,0	737,0	37,9	87,90
Angew. Volumen (feucht)	162,3	9,2	739,0	393,7	52,85
Nach Zul. von O (feucht)	210,4	9,1	739,1	345,3	78,44
Nach Verpuffung (feucht)	194,0	9,1	739,2	362,2	69,16
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	180,9	8,5	743,7	375,1	64,64

Die procentische Zusammensetzung des Gases ist folgende:

CO_2	11,12
O	2,88
N	78,60
CH_4	7,40
	100,00

II. Dickebank.

250 Grm. gaben 103 Cc. Gas, 100 Grm. also 41,2 Cc.

Analyse des Gases:

(36)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	140,0	8,8	740,5	13,5	97,45
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	120,2	7,9	736,3	34,2	82,02
Nach Abs. der O (trock.)	116,4	8,0	737,0	38,1	79,04
Angew. Volumen (feucht)	174,2	8,5	735,3	383,5	58,03
Nach Zul. von O (feucht)	215,4	8,5	735,5	340,8	80,72
Nach Verpuffung (feucht)	198,6	9,0	737,6	357,6	71,41
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	187,0	8,8	738,0	374,2	66,71

Die Zusammensetzung des Gases ist folgende:

CO_2	15,84
O	3,06
N	74,53
CH_4	6,57
	100,00

III. Präsident.

250 Grm. dieser Kohle gaben 109 Cc. Gas, also 100 Grm. 43,6 Cc.

Analyse des Gases:

(37)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	142,5	8,8	740,6	28,0	97,20
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	131,3	8,4	743,6	39,2	89,73
Nach Abs. des O (trock.)	128,7	8,9	742,5	40,2	87,54
Angew. Volumen (feucht)	110,7	9,2	742,4	444,8	31,00
Nach Zul. von O (feucht)	159,1	8,9	741,0	395,5	51,93
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht) . . .	154,4	9,4	741,0	399,6	49,65
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	146,3	8,0	748,0	406,7	48,51

Das Gas enthielt in 100 Theilen:

CO_2	7,68
O	2,24
N	86,77
CH_4	3,31
	100,00

IV. Wilhelm.

250 Grm. dieser Kohle lieferten 98 Cc. Gas, 100 Grm entsprechen 39,2 Cc.

Analyse des Gases:

(38)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol
Angew. Volumen (feucht)	135,3	8,8	740,6	20,4	93,29
Nach Abs der CO_2 (trock.)	128,4	8,3	743,5	27,4	89,2.
Nach Abs. des O (trock.)	124,6	8,9	742,5	28,9	86,11
Angew. Volumen (feucht)	92,8	8,9	742,4	420,3	28,20
Nach Zul. von O (feucht)	131,5	8,6	741,0	381,7	44,76
Nach Verpuffung (feucht)	116,7	9,3	741,0	396,1	37,98
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	104,7	8,0	748,0	408,4	34,55

Procentische Zusammensetzung des Gases

CO_2	4,35
O	3,35
N	81,18
CH_4	11,12
	100,00

V. Franziska.

250 Grm. gaben 99 Cc. Gas, 100 Grm. entsprechen 39,6 Cc.

Analyse des Gases:

(39)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig Vol.
Angew. Volumen (feucht)	148,5	8,7	741,0	21,6	102,32
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	142,4	7,5	748,0	25,6	100,12
Nach Abs. des O (trock.)	138,7	8,7	746,5	25,7	96,90
Angew. Volumen (feucht)	131,3	9,3	742,2	424,9	39,19
Nach Zul. von O (feucht)	168,0	9,2	741,1	388,3	55,91
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht) . . .	162,5	9,4	740,7	394,3	53,03
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	158,0	9,3	740,7	403,0	51,61

Das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

CO_2	2,15
O	3,14
N	91,28
CH_4	3,43
	100,00

VI. Leonhard.

250 Grm. dieser Kohle gaben 91 Cc., 100 Grm. entsprechen also 36,4 Cc.

Analyse des Gases:

(40)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	151,6	8,7	746,5	70,8	98,04
Nach Abs. der CO_2 (trock.)	139,9	8,0	742,8	82,7	89,72
Nach Abs. von O (trock.)	135,7	8,8	742,4	86,6	86,22
Angew. Volumen (feucht)	91,8	8,8	740,0	420,1	27,70
Nach Zul. von O (feucht)	160,8	8,8	739,8	349,8	59,43
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht) . . .	160,7	8,8	739,6	349,9	59,35

Das Gas enthält in 100 Theilen:

CO_2	8,49
O	3,57
N	87,94
CH_4	Spur
	100,00

Die folgende Zusammenstellung der analytischen Resultate soll den Ueberblick über die verschiedene Zusammensetzung der untersuchten Kohlengase ermöglichen.

Zusammensetzung der Gase aus folgenden Zwickauer Kohlen: Schichtenkohle (frischer Anbruch) I. (S. 578), Zachkohle (frischer Anbruch) III. (S. 586), Zachkohle ($1^1/_2$ Jahre dem Wetterstrom ausgesetzt) IV. (S. 587), Lehekohle (frischer Anbruch) V. (S. 588).

	CO_2	O	N	CH_4
I.	2,42	2,51	23,17	71,90
III.	4,02	0,62	50,36	45,00
IV.	2,25	0,70	23,89	73,16
V.	0,60	Spur	48,00	51,40

Zusammenstellung der Analysen von den aus den Zwickauer Kohlen II. und VI. gewonnenen Gasen (II. ist Schichtenkohle 5 Jahre dem Wetterstrom ausgesetzt, VI. Lehekohle gleich lang dem Wetterstrom ausgesetzt).

	CO_2	O	N	CO	CH_4	C_2H_6	Durch Schwefelsäure abs.
II							
a (S. 579)	16,70	4,90	55,15	—	3,17	18,61	1,47
b (S. 582) Gas eine Woche später aufgefangen . .	11,40	3,80	60,98	—	3,44	18,88	1,50
c (S. 584) 2 Wochen nach b gesammelt	12,10	1,10	65,16	—	3,19	16,85	1,60
VI.							
a (S. 589)	7,62	2,44	50,75	—	15,88	22,35	0,96
b (S. 591) (2 eine Woche nach a aufgefangen) .	10,10	2,6	50,53	1,82	10,18	23,32	1,45
c (S. 593) (2 Monate nach b aufgefangen) . . .	11,18	2,82	67,99	—	—	16,36	1,65

Hier sind nur die Durchschnittswerthe der Analysen aufgeführt.

Analysen der aus den Burgker Kohlen gewonnenen Gase.

I. Harter Schiefer (S. 594), II. weicher Schiefer (S. 595), III. Maschinen-Schiefer (S. 595).

	CO_2	O	N
I.	48,7	1,8	49,5
II.	38,2	1,2	60,6
III.	54,9	1,2	43,9

Zusammensetzung der Gase aus den westphälischen (Essener) Kohlen.

I. Zollverein (S. 596), II. Consolidation (S. 597).

	CO_2	O	N	CH_4
I.	7,50	2,59	89,91	—
II.	2,56	4,11	58,48	24,85

Analysen der Gase aus Bochumer Kohlen.

Die römischen Zahlen haben die gleiche Bedeutung, wie die bei der ausführlichen Mittheilung der Analysen gebrauchten. Ich lasse die alten Kohlen unmittelbar auf die frisch gebrochenen folgen.

	CO_2	O	N	CH_4
I. (frisch) S. 598	4,87	2,66	75,82	16,65
I. (alt) S. 601 .	11,12	2,88	78,60	7,40
II. (frisch) S. 598	2,18	2,12	70,51	25,19
II. (alt) S. 602 . .	15,84	3,06	74,53	6,57
III. (frisch) S. 599	5,82	1,99	60,62	31,57
III. (alt) S. 603 . .	7,68	2,24	86,77	3,31
IV. (frisch) S. 599	1,30	1,60	66,85	30,25
IV. (alt) S. 603 . .	4,35	3,35	81,18	11,12
V. (frisch) S. 600	2,02	0,90	86,43	10,65
V. (alt) S. 604 . .	2,15	3,14	91,28	3,43
VI. (frisch) S. 601	3,72	0,39	90,19	5,70
VI. (alt) S. 604 . .	8,49	3,57	87,94	Spur

Schliesslich möge die Zusammenstellung der Gasmengen folgen, welche 100 Grm. der resp. Kohlen entsprechen.

Zwickauer Kohlen

Sorten	100 Grm. lieferten Cc.
I. (frisch)	38,0
II. (alt) . .	18,2
III. (frisch)	25,5
IV. (alt) . .	18,6
V. (frisch)	54,8
VI. (alt) . .	13,6

Westphälische (Essener) Kohlen

Sorten	100 Grm. gaben Cc.
I.	22,5
II.	17,4

Westphälische (Bochumer) Kohlen

Sorten	100 Grm. gaben Cc.
I. (frisch)	50,6
I. (alt) . .	43,2
II. (frisch)	43,3
II. (alt) . .	41,2
III. (frisch)	59,2
III. (alt) . .	43,6
IV. (frisch)	54,4
IV. (alt) . .	39,2
V. (frisch)	54,5
V. (alt) . .	39,6
VI. (frisch)	42,0
VI. (alt) . .	36,4

Aus den mitgetheilten Analysen ergiebt sich, dass mit Ausnahme der Zwickauer Kohlen II. und VI. alle übrigen untersuchten Kohlen durch die in ihnen eingeschlossenen Gase keine auffallenden Eigenthümlichkeiten verrathen.

Die Gase der meisten Kohlen zeigen sich analog zusammengesetzt den sorgfältig untersuchten Grubengasen. Während bei diesen der Stickstoffgehalt mehr zurücktritt, erreicht er in vielen der von mir untersuchten Gase eine beträchtliche Höhe, ohne dass der Sauerstoffgehalt zunähme.

Die Frage nach dem Ursprung des Stickstoffs in den Grubengasen ist vielfach erörtert worden. G. Bischof[1]) glaubt annehmen zu müssen, dass derselbe in solchen Emanationen, welche mit Ueberwindung des Atmosphärendrucks hervorbrechen, nicht aus der Luft herrühren könne, sondern Product der Verwesung sein müsse. Da jedoch der freie Stickstoff niemals mit Sicherheit in den beim Verwesungsprocess auftretenden Gasen nachgewiesen ist, so liegt die Annahme viel näher, dieser Stickstoff sei schon bei der Bildung der Steinkohlen eingeschlossen worden.

Was den in den eingeschlossenen Gasen enthaltenen Stickstoff betrifft, so ist meines Erachtens ebenfalls die Annahme gerechtfer-

[1]) Bischof, Lehrbuch der chem. u phys Geologie 1, 732.

tigt, dass ein Theil desselben noch aus der Bildungsperiode der Kohlen herrühre. Der übrige Stickstoff stammt unzweifelhaft aus der Luft, die später zugetreten ist. Der hohe Stickstoffgehalt in den meisten der von mir untersuchten Gase ist deshalb interessant, weil sich in ihm aufs Deutlichste die bekannte Eigenschaft der Steinkohlen zu erkennen giebt, Sauerstoff an sich zu fesseln und zur Oxydation zu verwenden. Diese Function des Sauerstoffs, welche so bedeutungsvoll bei der Verwitterung ist, hat neuerdings Richters [1]) gründlich studirt; derselbe hat nachgewiesen, dass der Sauerstoff vorwiegend zur Oxydation des von ihm so genannten disponibeln Wasserstoffs verwandt wird, während nur wenig Kohlensäure entsteht. Dass der Process in der That so verläuft, zeigt die Zusammensetzung der meisten Gase, welche ich analysirt habe; in denselben ist die Kohlensäuremenge bedeutend geringer, als sie sein würde, wenn aller Sauerstoff, welcher dem Stickstoffgehalte entspricht, zur Bildung von Kohlensäure verbraucht wäre.

Einer scheinbaren Ausnahme begegnen wir bei Betrachtung der Zusammensetzung von den aus den Burgker Kohlen gewonnenen Gasen; in denselben steigt der Gehalt an Kohlensäure bis auf 54,9 Proc. Richters [2]) hat ebenfalls constatirt, dass schwefelkiesreiche Kohlen im höchsten Grade das Vermögen besitzen, Sauerstoff zu absorbiren. Da diese Kohlen besonders reich an Schwefelkies sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass bei der grösseren Energie der Oxydation auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wurde.

Diese Betrachtungen zeigen, wie wichtig es ist, zur weiteren Aufklärung des Verwitterungsprocesses der Steinkohlen die Veränderung der in ihnen eingeschlossenen Gase zu verfolgen.

Wenn mir auch bei meinen Versuchen verwitterte Kohlen im eigentlichen Sinne nicht zu Gebot standen, da der Process der Verwitterung mit Hülfe der atmosphärischen Niederschläge viel energischer verläuft, als wenn die Kohlen dem Wetterstrom ausgesetzt sind, so zeigen sich doch zwischen den von mir untersuchten frischen und alten Kohlen durchgängig Unterschiede. In allen Fällen enthielten die frischen Kohlen mehr Gas, als die alten; bei den Zwickauer Kohlen ist diese Differenz am auffallendsten. Bei den westphälischen zeigte sich ausserdem constant eine Abnahme des Gehaltes an Grubengas, während ebenso gleichmässig die Kohlensäure zugenommen hat, wenn auch nicht entsprechend dem verschwundenen Grubengas. Die Analyse der Zwickauer Kohle IV. (alt) zeigt eine Vermehrung des Gehalts von Grubengas; dieselbe ist je-

[1]) Chem. Centr. 1870, 245. 543.
[2]) Chem. Centr. 1870, 245. 543.

doch nur relativ, da die eingeschlossene Gasmenge geringer ist, als die der Kohle III., die demselben Flötze angehört.

Regelmässige Verschiedenheiten, welche durch die geognostische Lagerung der Kohlen bedingt sind, konnten in den eingeschlossenen Gasen nicht gefunden werden. Der Gedanke liegt nahe, die Kohlen der jüngsten Flötze müssten die reichlichsten Gasmengen enthalten. Wie die obige Zusammenstellung zeigt, wird diese Vermuthung nicht bestätigt.

Dass dagegen bedeutende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Gase auftreten, auch wenn diese von Kohlen eines und desselben Flötzes eingeschlossen waren, beweisen die Untersuchungen der aus den Zwickauer Kohlen II. und VI. gewonnenen Gase, die durch die Anwesenheit des Aethylwasserstoffs ausgezeichnet sind. Es ist sicherlich nicht zufällig, dass in den Gasen beider Kohlen als constanter Begleiter des Aethylwasserstoffs ein durch Schwefelsäure absorbirbarer höherer Kohlenwasserstoff auftritt. Sollte dieser, wie aus einigen Analysen hervorzugehen scheint, Butylen sein, so wird man kaum umhin können, dasselbe als Product der trocknen Destillation der Steinkohlen anzusehen. Dasselbe ist auch in dem Petroleum aufgefunden worden, welches vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$, zu welcher auch der Aethylwasserstoff gehört, enthält. Wenn man für die Entstehung des Erdöls die Einwirkung einer höheren Temperatur voraussetzt, so muss man ähnliche Bedingungen annehmen, um das Auftreten von Aethylwasserstoff und Butylen zu erklären.

Ist diese Annahme richtig, so ist ferner die Vermuthung nicht zu gewagt, dass das von den Kohlen II. und VI. eingeschlossene Gas einst vorwiegend aus Aethylwasserstoff, der vielleicht mit Stickstoff gemengt war, bestanden habe. Bei Nachlassen der höheren Temperatur konnte wieder ein normaler Umsetzungsprocess stattfinden, durch welchen Grubengas gebildet wurde. Die Kohlen waren sodann Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt in einer Tiefe, in welcher eine weitere Veränderungen begünstigende Temperatur herrschte. Nehmen wir an, dass diese Umwandlungen nicht bis in die innersten Hohlräume, welche Aethylwasserstoff enthielten, vordringen konnten, so wäre eine Erklärung der Analysen möglich, welche ich von den aus der alten Lehekohle gewonnenen Gasen mitgetheilt habe. Bei diesen wurde constatirt, dass mit der Zeit eine fortwährende Abnahme des Grubengasgehaltes stattfand, während Aethylwasserstoff in geringem Maasse sich verminderte. Nach zwei Monaten war das Grubengas vollständig verschwunden. Die Kohle bot während dieser Zeit der Verwitterung eine grosse Oberfläche dar; so wurde allmählich das im Anfang noch vorhandene Grubengas ent-

fernt, während das weniger zugängliche Aethylwasserstoffgas zum Theil erhalten blieb.

Sind diese Betrachtungen richtig, so könnte man, geleitet von der Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase, einen Einblick in die geologische Vergangenheit mancher Kohlen gewinnen, und so würde man sich die Kenntniss von Verhältnissen verschaffen, welche uns bei der chemischen Gewichtsanalyse der Kohlen vollständig entgehen.

Möchten diese Untersuchungen einen weiteren Beweis des im Anfang aufgestellten Satzes in sich schliessen, dass die Kenntniss von der Zusammensetzung der Gase, welche bei Umwandlungsprocessen auftreten, eine wesentliche Bedingung ist, um zur Einsicht in diese Processe zu gelangen!

Schliesslich ergreife ich freudig die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Kolbe, für die mir stets mit Rath und That bewiesene Hülfe und die anregende Theilnahme, welche er meiner Arbeit schenkte, den wärmsten Dank auszusprechen.

Nachschrift. Durch gütige Vermittelung von Sir Lyon Playfair in London und von Prof. Kolbe habe ich so eben englische Kohlen aus dem Newcastle-Durham-Districte zur Untersuchung auf die Natur der eingeschlossenen Gase erhalten. Ich lasse die Ergebnisse dieser weiteren Versuche in der Kürze nachfolgen.

LXXXI.

Ueber das Corallin[1].

Von Dr. H. Fresenius.

(Journal für prakt. Chemie, Bd. 5, S. 184; 1872.)

Im Jahre 1834 stellte Runge, bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über den Steinkohlentheer, aus diesem einen neuen Körper dar, welchen er Rosolsäure nannte. Er selbst sagt darüber Folgendes [2]: „Die Rosolsäure ist ein Erzeugniss der chemischen Zerlegungsweise des Steinkohlenöls und darum um so merkwürdiger, dass sie sich wie ein wirkliches Pigment verhält. Sie giebt nämlich mit den geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Safflor, Cochenille und Krapp an die Seite gestellt werden können. — Die Rosolsäure ist eine harzige Masse, die sich pulvern lässt und eine schöne, orangegelbe Farbe besitzt." Runge hat seinen neuen Körper trotz der interessanten Eigenschaften, welche er ihm zuschreibt, nicht weiter untersucht und nicht einmal analysirt, wenigstens hat er später nie wieder etwas über diesen Gegenstand veröffentlicht.

Schon die nächsten Bearbeiter des neuen Farbstoffes wiesen nach, dass Runge's Angaben zum grossen Theil unrichtig sind, namentlich dass die Rosolsäure keine beständigen Farben und Lacke liefert.

S. Tschelnitz [3]) hat 1857, wie Ang. Smith [4]) im Jahre darauf, die Bildung von Rosolsäure aus Steinkohlentheer bei Gegenwart von Kalk unter dem Einfluss der Wärme beobachtet. Da Smith die Bildung des Farbstoffes dem oxydirenden Einflusse der Luft zuschrieb, so erhitzte er, um rascher zum Ziele zu gelangen, rohes

---

[1]) Da in neuester Zeit bestimmt ausgesprochen worden ist (Alfraise, Brevets d'invention, Monit. scientif. Quesneville [3] 1, 265 ff.), dass der von Kolbe und Schmitt entdeckte (aus Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure dargestellte) Farbstoff mit Runge's Rosolsäure nicht identisch sei, so nenne ich in dieser Abhandlung den Kolbe-Schmitt'schen Farbstoff Corallin, welchen Namen er im Handel und der Industrie bereits führt.

[2]) Pogg. Ann., 31, 70. — [3]) Wien. Akad. Ber. 23, 269.

[4]) Chem. Gaz. 1858, S. 20.

Phenol mit Soda und Braunstein und erhielt auch wirklich Rosolsäure. Die Eigenschaften beschreibt er ebenso wie Tschelnitz. „Die Substanz ist ein Harz von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$ [1]), schmilzt in der Wärme, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Lösungen werden durch Zusatz von Alkalien und kohlensauren Alkalien prachtvoll roth gefärbt. Die Verbindungen der Rosolsäure mit Kalk, Kali, Natron, Ammoniak etc. lösen sich in Wasser mit schön rother Farbe."

Auch H. Müller [2]) bestätigt im Allgemeinen diese Angaben, nur führten seine Analysen zu der Formel $C_{23}H_{22}O_4$.

Dusart [3]) fügte den bekannten Thatsachen die neue hinzu, dass bei der Destillation von Rosolsäure mit überschüssigem Kalk, Kali oder Natron Carbolsäure regenerirt wird, und gab als empirische Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ an. Jourdin [4]) fand, dass sich beim Erhitzen von Phenol mit Quecksilberoxyd und Soda auf 150°, oder auch mit Quecksilberchlorid, leicht Rosolsäure bilde, seine Formel $C_{12}H_{12}O_3$ stimmt mit der von Ang. Smith überein. Schützenberger und Sengenwald [5]) stellten durch Erhitzen der Substitutionsproducte, welche sie bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol erhalten hatten, ebenfalls Rosolsäure dar, dagegen kann der von F. Fol [6]) durch Oxydation von Phenol mittelst Arsensäure erhaltene, und von ihm Xanthophensäure genannte Farbstoff nicht hierher gerechnet werden, da seine Eigenschaften von denen der Rosolsäure vielfach abweichen.

Ein von allen vorerwähnten Darstellungsweisen, welche sämmtlich auf einer mehr oder weniger directen Oxydation von Phenol beruhen, völlig verschiedenes Verfahren zur Bereitung eines rothen Farbstoffes, des Corallins, fanden 1859 Kolbe und Schmitt [7]), als sie Versuche über die Umwandlung des Phenols in Salicylsäure anstellten.

Ihre Methode hat schon deshalb eine hervorragende Bedeutung, weil sie diejenige ist, nach welcher das Corallin gegenwärtig im Grossen dargestellt wird. Sie besteht darin, dass man eine Mischung von 1 Thl. Oxalsäure, $1^1/_2$ Thln. Phenol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt und die

---

1) In sämmtlichen Formeln, welche in dieser Abhandlung vorkommen ist C = 12 gesetzt.

2) Chem. Soc. J., **9**, 1.

3) Rep. chim. appliquée, **1**, 207.

4) Rep. chim. appliquée, **3**, 217 u. 282.

5) Compt. rend., **54**, 197.

6) Rep. chim. appliquée, **4**, 179.

7) Ann. Chem. Pharm., **119**, 169.

entstandene dunkle, zähflüssige Masse in viel Wasser giesst, wodurch sich das Corallin in Form eines Harzes abscheidet. Kolbe und Schmitt haben ihren Farbstoff, den sie wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem von Runge entdeckten Rosolsäure nannten, eingehend untersucht und beschreiben seine Eigenschaften und Reactionen wie folgt: „Der Farbstoff ist ein sprödes Harz von der empirischen Zusammensetzung C_5H_4O. Er ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. Alkalien, kohlensaure Alkalien etc. lösen ihn mit schön rother Farbe in verschiedenem Grade auf, Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen in amorphen Flocken von verschiedener, durch die Temperatur bedingter Farbe aus.

Der Körper schmilzt bei 80°; bei stärkerem Erhitzen wird er unter Ausgabe von Phenol zerlegt und hinterlässt eine sehr grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle. Die wässerige Lösung des Farbstoffes in Kalilauge wird durch Alaun und Zinnchlorür, Kalk- und Barytsalze nicht gefällt. Essigsaures Blei erzeugt damit einen schön rothen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Durch Vermischen der alkalischen Lösung mit Ferridcyankalium wird die rothe Farbe noch viel dunkler und intensiver. Durch Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeilspähnen erhält man aus dem Farbstoff eine weisse, flockige Substanz, welche sich in Alkalien löst und von Säuren wieder ausgefällt wird. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählich roth; auf Zusatz von Ferridcyankalium tritt die Rothfärbung sofort ein."

Andere ebenfalls nicht auf einer Oxydation des Phenols beruhende Bildungsweisen rother Farbstoffe wurden noch angegeben von Monnet[1]): Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Jodamyl auf 130°, ferner von Perkin und Duppa[2]): Erhitzen von Phenol mit Bromessigsäure auf 120° oder Erhitzen einer Mischung von Jod und Phenol mit Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure; Jod und Phenol allein lieferten nur ein schwarzes jodhaltiges Product, welches mit Rosolsäure durchaus keine Aehnlichkeit hat.

Körner[3]) giebt an, dass bei längerem Erhitzen von Monobromphenol mit alkoholischer Kalilauge auf 160 bis 180° sich rosolsaures Kali bilde. Sogar durch Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Zink bis gegen 150° soll nach Binder ein Körper entstehen, der in den meisten Eigenschaften mit Rosolsäure übereinstimmt[4]).

Sehr schöne und umfassende Untersuchungen über unseren Gegenstand haben in neuerer Zeit Caro und Wanklyn[5]) und später

---

[1]) Bull. Mulhouse 1861, S. 464. — [2]) Chem. News 1861, S. 351. — [3]) Ann. Chem. Pharm., **137**, 203. — [4]) Kekulé, Lehrbuch d. organ. Chemie, **3**, 20. — [5]) Lond. R. Soc. Proc., **15**, 210.

Caro [1]) allein angestellt. Diese beiden Chemiker fanden, dass durch Kochen von Diazorosanilin, welches sie durch Behandeln einer sauren Rosanilinsalzlösung mit salpetrigsaurem Kali darstellten, mit Salzsäure und Wasser, unter Entwickelung grosser Mengen Stickstoff, ein Körper entsteht, der in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem von Kolbe und Schmitt dargestellten Farbstoffe übereinstimmt, und den sie deshalb als Corallin ansprachen. Nur das Dunklerwerden der alkalischen Lösung auf Zusatz von Ferridcyankalium beobachteten Caro und Wanklyn bei ihrem Körper nicht, sie erklären dies daraus, dass Kolbe-Schmitt's Farbstoff neben Corallin auch noch Leukocorallin (das aus Corallin durch Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeilspähnen entstehende weisse Reductionsproduct) enthalte, welches durch Ferridcyankalium zu Corallin oxydirt werde.

Die beschriebene interessante Entstehungsweise des Farbstoffes veranlasste Caro und Wanklyn, den ersten Versuch zu machen, eine rationelle Formel für denselben aufzustellen, nämlich:

$$C_2\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\\H\\H\\OH\end{cases}$$

Er wäre danach als ein Aethylwasserstoff anzusehen, in welchem drei Wasserstoffatome durch die Gruppe OC_6H_5 und 1 Wasserstoffatom durch die Gruppe OH ersetzt sind; die Entstehung aus dem Rosanilin liesse sich durch die folgende Gleichung darstellen:

$$C_2\begin{cases}NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\H\end{cases} + \begin{matrix}HNO_2\\HNO_2\\HNO_2\end{matrix} = C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 6H_2O$$

$$C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 4H_2O = C_2\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\\H\\H\\OH\end{cases} + 3N_2$$

Leider haben Caro und Wanklyn ihre Formel nicht durch Analysen erhärtet, sondern nur einen einzigen quantitativen Versuch

[1]) Phil. Mag., 32.

zur Unterstützung ihrer theoretischen Ausführung mitgetheilt. Es ist der folgende:

„Eine gewogene Menge Rosanilin wurde mit salpetrigsaurem Kali behandelt, bis die Reaction beendigt war, und die zur Ueberführung des Rosanilins in die Azoverbindung verbrauchte Menge salpetrigsauren Kalis bestimmt. Ein Molekül Rosanilin verbrauchte drei Moleküle salpetriger Säure. Das beim Kochen der Azoverbindung mit Salzsäure und Wasser entweichende Stickgas wurde gemessen. Das Resultat war, dass ein Molekül Rosanilin nach der Ueberführung in die Azoverbindung sechs Atome Stickgas lieferte."

Dieser Versuch beweist für die Formel des erhaltenen Productes eigentlich sehr wenig, man kann, auf die von ihm gelieferten Thatsachen gestützt, gerade so gut andere Gleichungen für den Verlauf der Reaction aufstellen; z. B:

$$C_2 \begin{cases} N\,C_6H_5H \\ N\,C_6H_5H \\ N\,C_6H_5H \\ H \end{cases} + 3\,HNO_2 = C_2 \begin{cases} N_2C_6H_3 \\ N_2C_6H_3 \\ N_2C_6H_3 \\ H \end{cases} + 6\,H_2O$$

$$C_2 \begin{cases} N_2C_6H_3 \\ N_2C_6H_3 \\ N_2C_6H_3 \\ H \end{cases} + 3\,H_2O = C_2 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ H \end{cases} + 3\,N_2$$

Der von Caro und Wanklyn angegebenen Formel ist somit nur eine sehr untergeordnete Bedeutung beizumessen.

Viel wichtiger sind die Thatsachen, welche Caro später bei seinen allein fortgesetzten Versuchen ermittelt hat. Da — soviel stand nach der Entstehungsweise des Corallins aus dem Rosanilin fest — eine nahe Beziehung zwischen beiden Körpern stattfindet, und da bekanntlich Rosanilin weder aus reinem Anilin noch aus reinem Toluidin durch Oxydation erhalten werden kann, sondern nur aus einem Gemenge beider, so lag es nahe, anzunehmen, auch das Corallin entstehe durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Cresol, nicht aber aus nur einem der beiden Körper. Der Beantwortung dieser Frage wandte sich Caro zunächst zu und fand seine Vermuthung bestätigt. Das Kolbe-Schmitt'sche Verfahren dagegen, Behandlung mit Oxalsäure und Schwefelsäure, lieferte ihm bei ganz reinem Phenol eine gute Ausbeute an Corallin, bei reinem Cresol dagegen nur eine bedeutende Gasentwickelung, aber nicht eine Spur des Farbstoffes.

Die letzten Veröffentlichungen endlich über unseren Gegenstand

rühren von R. S. Dale und Schorlemmer [1]) her. Diese beiden Chemiker haben aus dem im Handel vorkommenden Aurin [2]) den Farbstoff in krystallisirtem Zustande dargestellt und die Eigenschaften sowie verschiedene Reactionen des krystallisirten Körpers beschrieben; aus ihren Analysen berechnen sie die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ [3]). Veranlasst durch die Publication von Dale und Schorlemmer habe auch ich vor einiger Zeit im Journal für praktische Chemie, Jahrgang 1871 S. 477, eine vorläufige Mittheilung über die von mir erhaltenen Resultate gegeben.

Obgleich, wie man aus vorstehendem kurzem Ueberblick über die Geschichte der Rosolsäure und des Corallins ersieht, schon viel über diese Farbstoffe gearbeitet worden ist, so ist doch ihre Constitution noch ganz unbekannt, sogar die empirische Zusammensetzung nicht einmal festgestellt, und die von mancher Seite ausgesprochenen Zweifel, obwohl alle die verschiedenen, nach so differenten Methoden dargestellten Körper, denen man, weil sie in ihrer äusseren harzartigen Form sich gleichen und sich in Alkalien mit rother Farbe lösen, lange Zeit den gemeinschaftlichen Namen Rosolsäure beigelegt hat, wirklich identisch seien, erscheinen wohl begründet, besonders wenn man die von den verschiedenen Chemikern für ihre Farbstoffe aufgestellten Formeln ansieht.

$C_{12}H_{12}O_3$ (A. Smith und Jourdin).
$C_{23}H_{22}O_4$ (H. Müller).
$C_6H_6O_2$ (Dusart).
$C_{10}H_8O_2$ (Kolbe und Schmitt).
$C_{20}H_{16}O_3$ (Caro und Wanklyn).
$C_{20}H_{14}O_3$ (Dale und Schorlemmer).

Die ersten fünf Formeln sind Ergebnisse von Analysen, zu denen nicht krystallisirte Substanz, von deren Reinheit man also keinen Beweis hatte, gedient hat [4]), es erschien deshalb von Interesse, die über Corallin und Rosolsäure vorliegenden, sich vielfach widersprechenden Angaben einer Revision zu unterwerfen, zu versuchen, ob sich die Farbstoffe in krystallisirtem, also reinem Zustande erhalten lassen, und mit den reinen Substanzen dann Analysen und Versuche zur Aufklärung der Constitution anzustellen, namentlich aber zu prüfen, ob die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Farbstoffe identisch sind oder nicht.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges., 4, 574. 971. — Proceedings Lit. and Phil. Soc., 9, 12. — [2]) Aurin ist der in England übliche Name für das Corallin des Handels. — [3]) Ber. Berl. chem. Ges., 4, 971. — [4]) Als ich meine Arbeit begann, hatten Dale und Schorlemmer noch Nichts über diesen Gegenstand publicirt.

Zu diesem Zwecke führte ich zunächst vielfache Versuche aus über die Darstellung von Farbstoffen aus Phenol und ähnlichen Körpern nach der Kolbe-Schmitt'schen und nach anderen Methoden, sowie aus Rosanilin nach dem Caro-Wanklyn'schen Verfahren; dann beschäftigte ich mich damit, ein gutes Reinigungsverfahren zu ermitteln, um die erhaltenen Körper wo möglich krystallisirt zu bekommen, und endlich, nachdem mir dies gelungen, suchte ich die Frage über die Identität oder Nichtidentität der verschiedenen „Rosolsäure" genannten Körper zu entscheiden.

Versuche über die Darstellung rother Farbstoffe aus Phenol, Anisol und Phenetol.

Kolbe und Schmitt hatten zu ihren Versuchen ziemlich unreines, nicht krystallisirtes Phenol, sogenannte Carbolsäure, verwandt; seitdem hat man gelernt, Phenol im Grossen krystallisirt und ganz farblos darzustellen, ich bediente mich daher zu meinen Versuchen nur dieses reinen Materials.

Zunächst handelte es sich darum, die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Farbstoffes aus Phenol, Schwefelsäure und Oxalsäure zu ermitteln, dann wurden auch Versuche darüber angestellt, ob sich der Farbstoff aus Phenol auf andere Weise erhalten lasse, einestheils, um den Vorgang bei seiner Bildung nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aufzuklären, anderentheils auch im Hinblick auf die fabrikmässige Darstellung, und zwar richtete ich in Bezug auf die zweite Frage mein Augenmerk hauptsächlich darauf, ob sich nicht die theuere Oxalsäure durch andere Agentien ersetzen lasse.

Ich übergehe die zahlreichen quantitativen Versuche, welche angestellt wurden, um zu ermitteln, welche Verhältnisse von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure die grösste Ausbeute an Farbstoff liefern, und theile nur das Resultat derselben mit, welches die schon von Kolbe und Schmitt angegebenen Mengenverhältnisse bestätigt:

1 Gewichtstheil krystallisirter Oxalsäure,
$1^{1}/_{2}$ Gewichtstheile krystallisirten farblosen Phenols und
2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure

lieferten (5 bis 6 Stunden lang mit aufsteigendem Kübler im Oelbade auf 140 bis 150° erhitzt) die höchste Ausbeute.

Die vielfachen Darstellungen, welche genau nach diesen Verhältnissen vorgenommen wurden, lieferten sehr übereinstimmend Mengen des Farbstoffes, welche stets 16 bis 17 Proc. von dem ange-

wandten Gewicht Phenol entsprachen, so gaben beispielsweise 5000 Grm. Phenol, wie angegeben behandelt, eine Ausbeute von 841 Grm. des Farbstoffes = 16,82 Proc. von der angewandten Phenolmenge.

Zwei Versuche jedoch, welche mir mehr theoretisches Interesse zu verdienen scheinen, will ich hier nicht unerwähnt lassen.

Es sind zwei Monophenolsulfosäuren bekannt, die Meta- und die Paraphenolsulfosäure. Die Metasäure entsteht beim Behandeln von C_6H_5OH mit SO_4H_2 in der Kälte, die Parasäure bei Einwirkung in der Wärme. Um daher zu erfahren, ob eine dieser Säuren für die Bildung des Corallins besonders günstig, oder ob es gleichgültig sei, welche davon mit Oxalsäure in Reaction trete, wurden:

a. 250 Grm. Phenol mit 333 Grm. englischer Schwefelsäure in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gemischt,

b. 250 Grm. Phenol mit 333 englischer Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gemischt, dann, nach einigem Stehen, die Mischungen mit je 167 Grm. Oxalsäure behandelt:

a. lieferte 41 Grm. rohes Corallin = 16,4 Proc. des angewandten Phenols,

b. lieferte 40 Grm. rohes Corallin = 16,0 Proc. des angewandten Phenols.

Es ist demnach von keiner Bedeutung für die Darstellung des Farbstoffes, ob man die Meta- oder die Parasäure anwendet.

Sucht man sich eine theoretische Vorstellung von dem Vorgange bei der Bildung des Farbstoffes nach dem Kolbe-Schmitt'schen Process zu machen, so stösst man zunächst auf die Frage: Ist es das nascirende Kohlenoxyd, welches wirkt, oder die nascirende Kohlensäure, oder müssen beide Oxydationsstufen des Kohlenstoffs gleichzeitig in nascirendem Zustande vorhanden sein, um die Bildung des Farbstoffes zu ermöglichen?

Zur Lösung dieser Frage fing ich zunächst die Gase auf, welche bei der Darstellung des Corallins nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren sich in reichlicher Menge entwickeln, und fand, dass bei weitem der grösste Theil derselben von Kalilauge absorbirt wurde, woraus zu schliessen war, dass die nascirende Kohlensäure bei der Bildung des Farbstoffes nicht mitwirke. Und in der That bestätigte sich dies vollständig durch mehrere Versuche, denn weder als ich in auf 140 bis 150° erwärmte Phenolsulfosäure einen starken Strom getrockneter Kohlensäure einleitete, noch auch, als ich in auf 140 bis 150° erwärmter Phenolsulfosäure aus Schwefelsäure und fein gepulvertem kohlensaurem Kalk (sobald die Kohlensäureentwickelung aufhörte, wurde stets neuer kohlensaurer Kalk zugefügt) nascirende Kohlensäure entwickelte, konnte ich irgend

greifbare Quantitäten eines Farbstoffes erhalten. Ich muss erwähnen, dass sich allerdings in beiden Fällen die Flüssigkeit schwach röthete, allein auch bei noch so lange fortgesetzter Einwirkung nahm, weder im einen noch im anderen Falle, die Rothfärbung erheblich zu. (Bekanntlich färbt sich Phenolsulfosäure, ja schon Phenol, beim Stehen unter dem Einfluss des Lichtes allmählich roth und die bei den eben beschriebenen Versuchen beobachtete Röthung war durchaus nicht intensiver als die beim Stehen eintretende.)

Es blieb also kein Zweifel, das wirksame Agens musste das nascirende Kohlenoxyd sein, wohl in Verbindung mit dem Wasser entziehenden Einfluss der Schwefelsäure.

Von dieser Ansicht ausgehend stellte ich die folgenden Versuche an, welche die gemachte Voraussetzung auch vollkommen bestätigen.

a. 2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und $1^1/_2$ Gewichtstheile reinen Phenols wurden mit aufsteigendem Kühler im Paraffinbade auf 140 bis 150° erwärmt, während aus einer Trichterröhre mit Glashahn, welche bis beinahe auf den Boden des Digestionsgefässes reichte, Ameisensäure in die Mischung eintrat. Schon die ersten Tropfen Ameisensäure färbten die Flüssigkeit intensiv roth, bei grösserem Zusatz fand eine lebhafte Einwirkung statt, die Rothfärbung nahm rasch an Intensität zu, während allerdings ein Theil des Kohlenoxyds entwich, und nach zehnstündiger Dauer des Versuchs war die Mischung, gerade wie bei der Behandlung von Phenolsulfosäure mit Oxalsäure, ganz dunkel, undurchsichtig und sehr zähflüssig geworden. Beim Eintragen in heisses Wasser schied sich der Farbstoff in Form eines Harzkuchens und begabt mit den Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes aus.

b. Phenolsulfosäure wurde mit Milchsäure in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler digerirt; in der Kälte fand keine Einwirkung statt, wohl aber beim Erhitzen bis auf 110 bis 120°, die Masse färbte sich sogleich dunkel (nicht erst roth) und wurde sehr bald ganz dunkelbraun und dickflüssig; beim Eintragen in heisses Wasser bildete sich eine schwarzgrüne Lösung und es schied sich ein schwarzes Harz ab, welches sich zwar auch in Alkalien mit rother oder rothbrauner Farbe (in Ammon mit rother, in Kalilauge und Natronlauge mit rothbrauner) löst, sich aber sonst in mancher Hinsicht von dem Kolbe-Schmitt'schen Farbstoff unterscheidet. Da ich voraussetzte, dass die Reaction zu weit gegangen und deshalb der grösste Theil des Farbstoffes wieder zerstört worden sei, wiederholte ich den Versuch noch mehrmals, es wollte mir aber nicht gelingen, bessere Resultate zu erlangen; unter 110° verlief die Reaction jedesmal wie angegeben.

c. Phenolsulfosäure wurde mit entwässertem Blutlaugensalz in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt, bei 150 bis 160° fand lebhafte Einwirkung statt, das Product wurde in Wasser eingetragen. Es schied sich eine nicht sehr erhebliche Menge einer harzartigen Masse mit den Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes aus.

Wie aus Obigem erhellt, ist im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von Methoden veröffentlicht worden, aus Phenol rothe Farbstoffe zu erzeugen. Es erschien von Interesse, die hauptsächlichsten derselben einer Prüfung zu unterwerfen, theils weil die vorhandenen Angaben älteren Datums und grossentheils fragmentarischer Natur sind, theils um zu erfahren, ob nicht eine der anderen Methoden eine bessere Ausbeute an Farbstoff liefere, als die Kolbe-Schmitt'sche. Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten zu dem Resultate, dass nur durch langes Digeriren von Phenol mit Kalkmilch an einem warmen Orte eine Ausbeute erzielt wird, die der beim Kolbe-Schmitt'schen Verfahren erhaltenen nahe kommt. Bezüglich der übrigen Methoden kann ich Caro's Angaben (l. c.) bestätigen. Zwei Darstellungsweisen hat Caro bei seinen Versuchen unberücksichtigt gelassen und ich theile deshalb meine Beobachtungen darüber mit:

1) Erhitzen von Phenolsulfosäure in zugeschmolzener Röhre auf 150°. Nach längerem Erhitzen färbte sich die Flüssigkeit stets dunkler und es bildeten sich auch Spuren von Farbstoff, denn beim Uebersättigen mit Ammoniak wurde eine rothe Lösung erhalten.

2) Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Zink in zugeschmolzenem Rohre auf 140 bis 150°. Die Resultate waren analog denen des vorigen Versuches, es konnten jedoch auch auf diese Weise irgend erhebliche Quantitäten des Farbstoffes nicht erhalten werden.

Um meine Untersuchungen über die Bildung des Farbstoffes zu vervollständigen, studirte ich schliesslich noch die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Anisol ($C_6H_5OCH_3$) und Phenetol ($C_6H_5OC_2H_5$).

Diese beiden Körper stellte ich mir durch Einwirkung von Jodmethyl, respective Jodäthyl, auf Phenolkali dar und fand dabei, dass eine Erhitzung im zugeschmolzenen Rohre, wie sie bisher vorgeschrieben wurde, durchaus nicht nöthig ist, sondern dass man sehr gute Resultate erhält, wenn man die genannten Körper in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler bei Gegenwart von 50procentigem Alkohol in der Wärme auf einander einwirken lässt.

Beim Behandeln beider Körper mit Oxalsäure und Schwefelsäure wurden unter ganz denselben Bedingungen wie beim Phenol ebenfalls rothe Farbstoffe erhalten, welche die Eigenschaften des aus Phenol erhaltenen besassen. Der aus Phenetol erhaltene Körper wurde analysirt und gab Zahlen, welche mit den vom Corallin (in gleichem Zustande der Reinheit und unter denselben Bedingungen analysirt) gelieferten sehr gut übereinstimmten. Beide Substanzen waren durch mehrmaliges Fällen mit Säuren aus ammoniakalischer Lösung gereinigt, dann getrocknet und bis zum Schmelzen im Luftbade (auf 156°) erhitzt worden, die geschmolzene Masse wurde im Platinschiffchen unter Anwendung eines Stromes von getrocknetem Sauerstoffgas verbrannt.

1) Corallin.

I. 0,1970 Grm. Substanz lieferten 0,5114 Grm. CO_2 entsprechend 0,1395 Grm. C = 70,79 Proc. und 0,0845 Grm. H_2O entsprechend 0,0094 Grm. H = 4,76 Proc.

II. 0,2725 Grm. Substanz lieferten 0,7089 Grm. CO_2 entsprechend 0,1934 Grm. C = 70,94 Proc. und 0,1154 Grm. H_2O entsprechend 0,0128 Grm. H = 4,70 Proc.

2) Phenetolfarbstoff.

III. 0,1953 Grm. Substanz lieferten 0,5075 Grm. CO_2 entsprechend 0,1384 Grm. C = 70,87 Proc. und 0,0857 Grm. H_2O entsprechend 0,0095 Grm. H = 4,87 Proc.

	I.	II.	III.
C	70,79	70,94	70,87
H	4,76	4,70	4,87
O	24,45	24,36	24,26
	100,00	100,00	100,00

Ich berechne absichtlich aus diesen Zahlen keine Formel, weil sie nicht mit krystallisirter Substanz erhalten sind.

Darstellung des rothen Farbstoffes aus Rosanilin nach Caro's Methode.

Löst man Rosanilin oder Fuchsin (essigsaures oder salzsaures Rosanilin) in Wasser und so viel Salzsäure, dass das drei Moleküle HCl enthaltende Rosanilinsalz entsteht, und fügt man dieser Lösung so lange fein gepulvertes salpetrigsaures Kali hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch nach dem Umschütteln nicht mehr verschwindet, so ist das Rosanilin in eine Azoverbindung übergeführt,

die sich beim Kochen mit mehr Wasser und Salzsäure in einen rothen Farbstoff, welcher sich flockig ausscheidet und zu einem cantharidenartig grün goldglänzenden Harze zusammenschmilzt, und in Stickstoff, der sich reichlich entbindet, spaltet.

Interessant wäre es gewesen, die entstehende Azoverbindung des Rosanilins zu isoliren, aber dies wollte mir auf keine Weise gelingen. Auch als ich mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat versetzte (wie Caro für Azoverbindungen vorgeschlagen hat), erhielt ich zwar einen krystallinischen Niederschlag, der höchst explosive Eigenschaften zeigte, sich dem Beobachter aber so zu sagen unter den Händen zersetzt.

Nachdem ich vermittelst der so eben beschriebenen Methoden die verschiedenen Farbstoffe dargestellt hatte, machte ich mir zur Aufgabe, ein Verfahren aufzufinden, diese Körper in einen reinen, wo möglich krystallisirten Zustand überzuführen. Meine Absicht war es, dann ihre Zusammensetzung festzustellen und sie überhaupt einer genaueren Vergleichung zu unterwerfen. Leider musste ich auf dies Vorhaben in seinem ganzen Umfange verzichten, da diese Farbstoffe nur auf sehr mühsame Weise zu reinigen sind, und man schliesslich nur äusserst wenig krystallisirte Substanz erhält. Von der Mehrzahl der Farbstoffe reichte die Menge des Materials, welche ich besass, nicht aus, um dem Reinigungsverfahren mit Aussicht auf Erfolg unterworfen zu werden, ich beschränkte mich daher darauf, die beiden wichtigsten dieser vielen Farbstoffe, den Kolbe-Schmitt'schen und den Caro-Wanklyn'schen, in krystallisirtem Zustande darzustellen und zu vergleichen. Bevor ich jedoch die Resultate dieser vergleichenden Untersuchung mittheile, will ich kurz angeben, auf welche Weise ich die Körper in krystallisirtem Zustande erhalten habe.

Die Versuche über die Reinigung wurden mit dem Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffe, den ich mir genau nach dem oben angegebenen Verfahren selbst bereitet hatte, angestellt, weil mir von diesem die grössten Quantitäten zu Gebote standen.

Die durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhaltene Masse wird in heisses Wasser gegossen, es scheidet sich dann sofort ein prächtig cantharidenartig grün glänzendes Harz ab, während die Flüssigkeit sich gelbroth färbt. Man kocht unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, bis der Geruch nach Phenol völlig verschwunden ist und lässt erkalten; es scheidet sich dabei noch eine ziemlich erhebliche Menge des Corallins in prächtig orangerothen Flocken aus. Die ganze Masse wird

nun durch Filtriren mit der Bunsen'schen Luftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit kaltem Wasser gewaschen, bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Der so erhaltene rohe Farbstoff wird mit überschüssiger Magnesia usta zusammengerieben, die Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht (bis keine intensiv rothe Lösung mehr entsteht), filtrirt, und das Filtrat mit gepulvertem reinem Salmiak versetzt. Unter gelinder Ammoniakentwickelung scheidet sich ein prachtvoll carminrother Niederschlag aus, der wechselnde Mengen von Magnesia enthält. Er wird auf einem Filter gesammelt, vermittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit geringen Mengen einer concentrirten Lösung von Salmiak in Wasser gewaschen. Nach mehrmaliger (mindestens dreimaliger) Wiederholung dieses Verfahrens erhält man den Magnesianiederschlag rein. Als Kriterium für die Reinheit diente die Reaction mit Ferridcyankalium (eine alkalische Lösung des rohen Corallins färbt sich auf Zusatz von Ferridcyankalium dunkler, während bei dem reinen Präparat eine dunklere Färbung nicht eintritt).

Zersetzt man die so erhaltene reine Magnesiaverbindung mit Salzsäure, so nimmt das sich ausscheidende Corallin bereits eine, wenn auch undeutliche Krystallform an. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man es in schön ausgebildeten Krystallen.

Verwendet man zur Darstellung des Caro-Wanklyn'schen Farbstoffes ganz reines Rosanilin oder Fuchsin, so scheidet sich ein geringer Theil des entstehenden Productes beim Abkühlen der Flüssigkeit, welche man zur Zersetzung der Azoverbindung gekocht hat, in gut ausgebildeten Krystallen aus, welche denen des aus Alkohol krystallisirten Corallins ähnlich sehen. Diese Krystalle sonderte ich mechanisch von der grossen Masse des harzförmig ausgeschiedenen Farbstoffes und verwandte sie zur Analyse und Bestimmung des Schmelzpunktes.

Der Kolbe-Schmitt'sche Farbstoff krystallisirt in reinem Zustande aus Alkohol in langen, fadenförmigen, in einander verfilzten, scharlachrothen Nadeln von grossem Glanze. Ich habe bis jetzt zur Messung geeignete Krystalle aus Alkohol nicht erhalten. Aus Eisessig dagegen krystallisirt er in prächtigen, roth durchscheinenden, dunkelgrün reflectirenden Prismen. Herr Dr. P. Groth in

Berlin hatte die Güte diese Krystalle zu messen und theilt mir darüber Folgendes mit:

„Krystallsystem rhombisch, Combinationen des Prismas $p = \infty P$, eines zweiten Prismas, nicht näher zu bestimmen, der Abstumpfung $b = \infty \breve{P} \infty$ und bei einigen am Ende das Doma $q = \breve{P} \infty$.

Die nur approximativ bestimmten Winkel sind:

	beobachtet	berechnet
p : p =	123° 3′	123° 10′
p : p =	*118° 25′	
q : q =	141° 5′	141° 2′
q : b =	*109° 29′	

Daraus folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}541 : 1 : 0354$$

(wo c die Verticalaxe)

Spaltbar deutlich nach oP."

Der Schmelzpunkt sowohl der aus Alkohol, als auch der aus Eisessig krystallisirten Substanz liegt bei 156°. (Mit der pulverisirten Substanz im Capillarröhrchen bestimmt.)

Die aus beiden Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle sind elektrisch höchst erregbar.

Da den aus Eisessig erhaltenen Krystallen stets Essigsäure hartnäckig anhaftet, so habe ich nur die aus Alkohol krystallisirte Substanz analysirt; die Resultate waren:

I. 0,1847 Grm. Substanz (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) lieferten 0,4670 Grm. CO_2 entsprechend 0,1274 Grm. C = 68,96 Proc. und 0,0887 Grm. H_2O entsprechend 0,0099 Grm. H = 5,34 Proc.

II. 0,3232 Grm. derselben Substanz lieferten 0,8200 Grm. CO_2 entsprechend 0,2236 Grm. C = 69,19 Proc. und 0,1575 Grm. H_2O entsprechend 0,0175 Grm. H = 5,41 Proc.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{40}H_{38}O_{11}$:

Berechnet			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{40}	= 480	= 69,18 Proc.	68,96	69,19
H_{38}	= 38	= 5,47	5,34	5,41
O_{11}	= 176	= 25,35	25,70	25,40
	694	100,00 Proc.	100,00	100,00

Diese Formel lässt sich mit der von Dale und Schorlemmer gegebenen $C_{20}H_{14}O_3$ in eine gewisse Uebereinstimmung bringen, es ist nämlich:

$$2(C_{20}H_{14}O_3) + 5\,H_2O = C_{40}H_{38}O_{11}.$$

In ihrer letzten Veröffentlichung [1]) haben die Herren Dale und Schorlemmer auf diese Beziehung der beiden Formeln aufmerksam gemacht und sie dadurch zu erklären gesucht, dass sie annehmen, die von mir analysirte Substanz habe noch Krystallwasser enthalten, während die von ihnen analysirte (bei 200⁰ getrocknete) keins mehr enthalten habe. Bevor nicht die nöthigen Krystallwasserbestimmungen, die gegenwärtig noch fehlen, gemacht sind, muss diese Ansicht der Herren Dale und Schorlemmer als eine Hypothese angesehen werden, die allerdings die Bildung des Farbstoffes auf eine wunderbar einfache Reaction zurückführen würde, welche Dale und Schorlemmer durch die Gleichung

$$3\,(C_6H_6O) + C_2O_2 = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O$$

interpretiren.

Ich muss hier jedoch auf einen Punkt hinweisen, in welchem sich der von Dale und Schorlemmer untersuchte Farbstoff sehr wesentlich von dem von mir untersuchten unterscheidet; die beiden genannten Chemiker geben nämlich an, dass ihre Substanz bis auf 200⁰ erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen, während meine, wie angegeben, bei 156⁰ schmilzt.

Diese Verschiedenheit erweckt Zweifel, ob Dale und Schorlemmer dieselbe Substanz in Händen gehabt haben, wie ich, besonders da sie ihre krystallisirte Substanz auf einem anderen Wege gewonnen haben, und zwar aus einem Handelsproducte. Da die genannten Chemiker sowohl, als auch ich, die Studien über diesen Gegenstand fortsetzen wollen, so ist zu hoffen, dass sich diese Frage in nicht zu langer Frist erledigen werde.

Nach dieser nöthigen Abschweifung kehre ich zur Beschreibung der Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes zurück.

Derselbe löst sich in kaltem Wasser nur wenig, mehr in heissem, mit gelber Farbe; fügt man aber ein Alkali, Ammoniak oder eine alkalische Erde in freiem Zustande oder an Kohlensäure gebunden hinzu, so nimmt die Lösung eine prachtvoll purpurrothe Farbe an und ist im Stande, noch grössere Mengen des Farbstoffes aufzulösen. Alkalische Lösungen des nicht gereinigten Farbstoffes werden durch Zusatz von Ferridcyankaliumlösung dunkler gefärbt. Caro und Wanklyn schreiben dies auf Rechnung beigemengten Leukocorallins, welches durch genanntes Agens in Corallin übergeführt werde. Ich muss hierzu bemerken, dass mir diese Schlussfolgerung nicht nothwendig zu sein scheint, da auch Phenol in alkalischer Lösung durch Zusatz von Ferridcyankalium dunkel gefärbt

[1]) Ber. Berl. chem. Ges., 4, 971.

wird, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe [1]), es könnte also diese dunklere Färbung eben so gut von noch beigemengtem Phenol herrühren.

In Alkohol, besonders in siedendem, wie auch in Aether und Essigsäure (Eisessig) löst sich der Körper leicht mit gelbbrauner bis dunkelrothbrauner Farbe, je nach der Concentration der Lösung; auch in Phenol ist er ziemlich löslich und zwar mit rother bis rothbrauner Farbe, Chloroform und Benzol lösen nur siedend geringe Quantitäten des Farbstoffes, in Schwefelkohlenstoff ist er ganz unlöslich.

Ich würde nur Bekanntes wiederholen, wollte ich hier eine ausführliche Schilderung der Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes geben und beschränke mich daher auf die eben mitgetheilten, von mir neu ermittelten Thatsachen. Einige weichen von den Angaben von Kolbe und Schmitt ab, namentlich der Schmelzpunkt, für den ich 156^0 fand und den Kolbe und Schmitt zu 80^0 angeben. Ich glaube diese Differenz dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass Kolbe und Schmitt's Originalfarbstoff noch bedeutende Mengen Phenol beigemengt enthielt, aus welchem Umstande sich auch erklärt, dass die genannten Forscher bei der Analyse einen bedeutend höheren Procentgehalt für Kohlenstoff fanden, als ich. Im Uebrigen kann ich die von Kolbe und Schmitt gemachten Angaben (l. c.) vollständig bestätigen.

Der Caro-Wanklyn'sche Farbstoff sieht, besonders krystallisirt, dem Kolbe-Schmitt'schen sehr ähnlich. Bis jetzt habe ich leider noch keine zur Messung geeigneten Krystalle desselben erhalten.

Der Schmelzpunkt der krystallisirten Substanz liegt bei 158^0 (im Capillarröhrchen bestimmt). Die krystallisirte Substanz wurde analysirt:

I. 0,0974 Grm. Substanz (über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet) lieferten 0,2215 Grm. CO_2 entsprechend 0,0604 Grm. C = 62,02 Proc. und 0,0490 Grm. H_2O entsprechend 0,0054 H = 5,59 Proc.

II. 0,2905 Grm. derselben Substanz lieferten 0,6633 Grm. CO_2 entsprechend 0,1809 Grm. C = 62,27 Proc. und 0,1459 Grm. H_2O entsprechend 0,0162 Grm. H = 5,58 Proc.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{26}H_{28}O_{10}$:

---

[1]) Eine Lösung von Phenol in Ammoniak wird durch Ferridcyankalium nur dunkler gefärbt, während bei Anwendung von Natron- oder Kalilauge ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht, dessen weitere Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{26}	= 312	= 62,02 Proc.	62,02	62,27
H_{28}	= 28	= 5,60	5,59	5,58
O_{10}	= 160	= 32,00	32,39	32,15
	500	100,00 Proc.	100,00	100,00

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung des Caro-Wanklyn'schen Farbstoffes von der des Kolbe-Schmitt'schen ganz verschieden, die beiden Körper sind somit nicht identisch. Das Verhalten beider Substanzen gegen Lösungsmittel ist allerdings analog, wie sie auch viele sonstige Aehnlichkeiten im äusseren Ansehen und in manchen Reactionen haben; nur durch diese „Aehnlichkeiten" ist es zu erklären, dass man die beiden Farbstoffe so lange für identisch angesehen hat.

Als einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen beiden Körpern will ich noch hervorheben, dass der aus Rosanilin erzeugte Farbstoff in alkoholischer Lösung durch Zusatz einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron nicht entfärbt wird, während dies bei dem aus Phenol erzeugten der Fall ist.

Endlich komme ich zu der Frage über die Constitution [1]) der Farbstoffe. Leider haben die vielen Versuche, welche ich in der Absicht angestellt habe, die Natur dieser Körper zu erforschen, bis jetzt noch nicht zum gewünschten Ziele geführt, und da ich also in dieser Beziehung nicht viel Neues mit der nöthigen Begründung bringen kann, halte ich es für richtiger, lediglich auf die in meiner vorläufigen Mittheilung angeführten Daten zu verweisen. Ich will

[1]) Ich mag nicht unterlassen, an dieser Stelle über die chemische Constitution des Corallins eine Hypothese auszusprechen, die sich wenigstens durch Einfachheit empfiehlt. Bringt man nämlich die von Dr. Fresenius gefundene procentische Zusammensetzung des reinen krystallisirten Corallins mit der Wahrnehmung in Verbindung, dass, wie es scheint, zu dessen Entstehung aus Phenol nascirendes Kohlenoxyd nothwendige Bedingung ist, so gewinnt dadurch die Vermuthung einigen Halt, das Corallin möge formylirtes Phenol, d. h. Phenol sein, in welchem ein Atom Formyl HCO die Stelle von ein Atom Wasserstoff des Phenols einnimmt. Die Bildung des Formyls würde durch directe Vereinigung dieses einen Wasserstoffatoms mit nascirendem Kohlenoxyd unschwer zu erklären sein, und die Umwandlung also im Sinne folgender Gleichung geschehen:

$$\underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + CO = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HCO\end{matrix}\right\}OH}_{\text{Corallin}}$$

hier nur bemerken, dass ich den Caro-Wanklyn'schen Farbstoff in dieser Richtung noch nicht gründlicher studirt habe und möchte mir, nachdem ich seine Verschiedenheit von dem Corallin erwiesen zu haben glaube, vorbehalten, die hierhin gehörigen Versuche auszuführen und später darüber zu berichten.

Den Caro-Wanklyn'schen Farbstoff wird man, so lange seine Constitution noch nicht ermittelt ist, wohl am besten Pseudocorallin nennen.

Zum Schlusse glaube ich die Resultate der vorliegenden Arbeit noch einmal kurz zusammenfassen zu sollen:

1) Der nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Oxalsäure, Schwefelsäure und Phenol dargestellte Farbstoff (Corallin) ist verschieden von dem nach dem Caro-Wanklyn'schen Verfahren aus Rosanilin erhaltenen (Pseudocorallin).

2) Das Pseudocorallin besitzt nicht die Zusammensetzung, welche Caro und Wanklyn ihm zuschreiben, sondern seine empirische Formel ist: $C_{26}H_{28}O_{10}$.

3) Nach der Kolbe-Schmitt'schen Methode lassen sich ebenso wie aus Phenol auch aus Phenetol und Anisol ähnliche rothe Farbstoffe darstellen.

4) Das mit der Phenolsulfosäure in Wirksamkeit tretende Agens bei der Bildung von Corallin (nach Kolbe und Schmitt) ist das nascirende Kohlenoxyd.

5) Es entsteht daher aus Phenolsulfosäure auch bei Behandlung mit Ameisensäure statt der Oxalsäure ein rother Farbstoff.

Dieser Formel des Corallins entspricht die procentische Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
C_7	68,8	68,9
H_6	4,9	5,3
O_2	26,3	25,7
	100,0	100,0

welche der daneben gestellten, von Dr. Fresenius gefundenen procentischen Zusammensetzung sehr nahe kommt.

H. Kolbe.

Es gereicht mir zur besonderen Freude, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Kolbe, für das Wohlwollen zu danken, welches er mir stets in so reichem Maasse hat zu Theil werden lassen und welches er auch dieser Arbeit geschenkt hat.

LXXXII.

Weitere Mittheilung über das neue Platinchlorid.

Von Sidney A. Norton.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 365; 1872.)

Im December 1870 (vergl. Seite 440) habe ich mitgetheilt, dass durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Platinchlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von salpetersaurem Silber (2 Mol.) neben der unlöslichen Doppelverbindung von Chlorsilber mit Platinchlorid eine gelbrothe Flüssigkeit entsteht, woraus nach dem Eindampfen beim Stehen über Schwefelsäure ein von dem gewöhnlichen Chlorplatin ganz verschiedenes, Krystallwasser enthaltendes Platinchlorid in schönen Krystallen anschiesst, welches an der Luft nicht zerfliesst, und welches nach Vermischen mit Salmiaklösung erst bei längerem Stehen oder Erhitzen Platinsalmiak liefert.

Ich habe grössere Mengen dieses schön krystallisirten Chlorplatins dargestellt, das gepulverte Salz zwischen Fliesspapier abgepresst, und nachdem es wenige Stunden über Schwefelsäure gestanden hatte, zu den nachstehenden Analysen verwandt:

1,4567 Grm. hinterliessen beim Erhitzen im Porcellantiegel 0,6622 Grm. metall. Platin.

1,0726 Grm. wurden mit kohlensaurem Kali geschmolzen, die Masse mit Wasser und verdünnter Salpetersäure behandelt, und die klar filtrirte Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers betrug 0,3522 Grm.

1,4265 Grm. im Verbrennungsrohr mit chromsaurem Blei erhitzt gaben an das vorgelegte Chlorcalciumrohr 0,3088 Grm. Wasser ab.

Hiernach hat das analysirte Platinchlorid folgende Zusammensetzung: $PtCl_4 + 5 H_2O$, nämlich:

		Berechnet	Gefunden
Pt	197,4	46,0	45,5
Cl_4	142,0	33,0	32,8
$5 H_2O$	90,0	21,0	21,6
	429,4	100,0	99,9

Man kann das Salz als Verbindung von 1 Molekül Platinchlorid mit 5 Mol. Wasser betrachten; doch hält es die Wassermoleküle verschieden fest gebunden. Beim Erhitzen auf 100° giebt es ungefähr 16 Proc. Wasser aus, welche Menge etwa 4 Mol. Wasser entspricht. Bei vorsichtigem stärkeren Erhitzen hinterbleibt Platinchlorür.

Ich habe versucht, auf ähnliche Weise eben solche wasserhaltige Chloride einiger anderer Metalle darzustellen, aber bislang keine befriedigenden Resultate erhalten.

LXXXIII.

Ueber die in einigen englischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase.

Von Dr. Ernst von Meyer.

(Journ. für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 407; 1872.)

Sir Lyon Playfair in London hat vor Kurzem die Güte gehabt, Herrn Professor Kolbe auf dessen Wunsch verschiedene Kohlenproben aus den Districten Newcastle und Durham durch das Haus Bell Brothers in Middlesbro on Tees zu schicken, welche Prof. Kolbe mir zur Untersuchung auf die darin eingeschlossenen Gase übergab.

In den genannten Bezirken giebt es Stellen, wo Grubengase Jahre lang mit Gewalt ausströmen. Einige dieser Emanationen

wurden vor etwa 25 Jahren von **Playfair**[1]) und **Graham**[2]) untersucht, und beide wiesen nach, dass Grubengas den Hauptbestandtheil derselben bildet; sie überzeugten sich zugleich von der Abwesenheit des ölbildenden Gases. Ferner enthielten die analysirten Gase durchweg Stickstoff und einige derselben geringe Mengen Sauerstoff. **Playfair** fand in allen von 0,3 bis 2,1 Proc. Kohlensäure.

Die Frage, ob die Gase aus den mir übergebenen Kohlen sich analog zusammengesetzt erweisen würden oder ob sie noch andere kohlenstoffhaltige Gase enthalten, etwa solche, welche ich neben Grubengas unlängst in einigen Zwickauer Kohlen nachgewiesen habe, schien mir besonderes Interesse zu beanspruchen.

Die Methode zur Gewinnung der Gase war die nämliche, wie die, welche ich bei Gelegenheit der Untersuchung Zwickauer Kohlen beschrieben habe (s. Seite 576).

Kohlen aus dem Newcastler District.

I. Die Kohle trug folgende Bezeichnung:

Sample of Low Main Seam from Bewicke Main Colliery.

Stellenweise deutlich schieferige Kohle von verwittertem Aussehen.

100 Grm. derselben lieferten 25,2 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(1)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corr. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	147,0	9,9	746,6	26,5	100,87
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	137,6	9,2	751,6	35,9	95,27
Nach Abs. v. O (trocken)	135,2	10,5	752,4	38,3	92,97
Angew. Volumen (feucht)	116,2	12,3	741,1	439,3	32,37
Nach Zul. v. O. (feucht)	173,3	12,3	741,0	381,7	57,81
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	165,3	11,8	737,1	390,0	53,37
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	156,9	11,7	736,3	398,6	50,82
Nach Zul. v. H. (trocken)	277,5	11,0	741,7	277,9	123,72
Nach Verpuffung (feucht)	179,4	10,6	741,9	376,2	61,52

Nach diesen Zahlen hatte das Gas folgende procentische Zusammensetzung:

[1]) Memoirs of the Chem. Soc., 2, 7. — [2]) Memoirs of the geol. survey of Gr. Brit., 1, 460.

CO_2	5,55
CH_4	6,52
O	2,28
N	85,65
	100,00

II. Sample of Maudlin Seam from Bewicke Main Colliery.

Sehr harte Kohle von glänzendem muschligem Bruch; deutlich geschichtet.

100 Grm. gaben 30,7 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(2)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	159,7	11,6	757,0	8,9	113,10
N. Abs. der CO_2 (trocken)	145,9	10,8	759,2	22,2	103,44
Nach Abs. von O (trocken)	142,2	11,0	758,0	25,9	100,10
Angew. Volumen (feucht)	94,3	10,6	754,4	462,0	25,68
Nach Zul. v. Luft (feucht)	292,7	10,5	754,0	262,7	135,80
Nach Zul. von O (feucht)	335,6	10,3	751,0	221,0	168,40
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	316,3	10,4	750,2	240,2	152,53
N. Abs. der CO_2 (trocken)	304,2	10,0	745,3	252,2	144,70
Nach Zul. v. H (trocken)	438,7	10,6	744,8	117,6	264,88
Nach Verpuffung (feucht)	310,4	10,2	743,3	245,8	146,06

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	8,54
CH_4	26,54
O	2,95
N	61,97
	100,00

Kohlen aus dem District Newcastle-Durham.

I. Sample of Main Coal Seam from Urpeth Colliery.

Kohle mit glänzendem Bruch und deutlicher Schieferung.

100 Grm. derselben lieferten 27,0 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(3)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	145,0	9,8	743,3	10,1	101,37
N. Abs. der CO_2 (trocken)	117,3	9,5	745,3	37,7	80,21
N. Abs. von O (trocken)	111,2	9,9	745,7	43,9	75,31
Angew. Volumen (feucht)	111,8	10,4	746,2	444,5	31,48
Nach Zul. von O (feucht)	168,2	10,5	746,6	388,2	56,52
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	166,3	10,0	751,4	389,4	56,58

Das Gas enthielt in 100 Theilen:

CO_2	20,86
O	4,83
N	74,31
	100,00

II. Sample of 5/4 Seam from Urpeth Colliery about 30 fathoms from the surface.

Unregelmässig schieferige Kohle von glänzendem Bruch.

100 Grm. lieferten 24,4 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(4)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	192,1	10,6	745,2	3,6	135,38
N. Abs. der CO_2 (trocken)	168,9	9,5	745,3	52,9	113,02
Nach Abs. von O (trocken)	159,7	9,9	745,7	62,0	105,37
Angew. Volumen (feucht)	77,8	10,4	746,2	436,2	22,53
Nach Zul. von O (feucht)	147,8	10,5	746,6	365,2	52,92
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	145,8	10,0	751,6	367,2	52,78

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	16,51
CH_4	Spur
O	5,65
N	77,84
	100,00

Kohlen aus dem District Durham.

I. Sample of Wingate Grange Colliery $^5/_4$ Seam 74 fathoms from surface.

Kohle von deutlich schieferiger, hin und wieder faseriger Structur.

100 Grm. ergaben 91,2 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(5)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig Vol.
Angew. Volumen (feucht)	152,8	10,2	752,0	70,9	98,96
N. Abs. der CO_2 (trocken)	153,7	12,5	741,0	70,0	98,62
Nach Abs. v. O (trocken)	153,7	11,8	736,0	67,0	98,57
Angew. Volumen (feucht)	92,1	9,7	743,1	463,3	24,09
N. Zul. von Luft (feucht)	271,4	9,7	743,1	282,6	118,31
Nach Zul. von O (feucht)	328,5	9,6	743,1	225,4	161,44
Nach Verpuffung (feucht)	274,6	9,8	743,0	280,0	120,35
N. Abs. der CO_2 (trocken)	239,0	8,7	746,7	315,7	99,85
N. Zul. von H (trocken)	332,8	8,7	746,7	220,8	169,62
Nach Verpuffung (feucht)	248,0	8,7	746,7	248,0	103,78

Das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

CO_2	0,34
CH_4	85,80
O	Spur
N	13,86
	100,00

II. Sample of Wingate Grange Colliery, Low Main Seam 108 fathoms from surface.

Unregelmässig, aber deutlich schieferige Kohle.

100 Grm. derselben lieferten 238,0 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(6)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	151,4	11,9	741,0	23,2	102,63
N. Abs. der CO_2 (trocken)	148,4	11,1	737,7	25,7	101,45
Nach Abs. der O (trocken)	148,6	11,1	736,0	27,0	101,25
Angew. Volumen (feucht)	76,8	9,7	743,1	436,7	22,06
N. Zul. von Luft (feucht)	277,4	9,7	743,1	235,2	133,65
Nach Zul. von O (feucht)	333,5	9,6	743,1	179,0	178,81
Nach Verpuffung (feucht)	287,1	9,8	743,0	225,5	140,90
N. Abs. der CO_2 (trocken)	256,8	8,7	746,7	255,6	122,22
N. Zul. von H (trocken)	381,8	8,7	746,7	121,0	231,15
Nach Verpuffung (feucht)	282,4	8,7	746,7	230,0	139,11

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	1,15
CH_4	84,04
O	0,19
N	14,62
	100,00

III. Sample of Wingate Grange Colliery, Harvey Seam, 148 fathoms below surface.

Sehr harte, schwefelkieshaltige Kohle mit glänzendem muschligem Bruch.

100 Grm. lieferten 211,2 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(7)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	150,3	11,0	759,3	4,0	107,71
N. Abs. der CO_2 (trocken)	148,3	9,2	755,0	6,0	107,46
Nach Abs. v. O (trocken)	148,3	10,1	753,3	6,1	106,86
Angew. Volumen (feucht)	85,7	10,5	753,0	427,1	26,13
Nach Zul. von O (feucht)	174,1	10,3	751,0	338,1	67,73
N. Zul. von Luft (feucht)	334,6	10,3	750,8	177,0	182,02
Nach Verpuffung (feucht)	278,4	10,4	750,2	236,0	135,38
N. Abs. der CO_2 (trocken)	244,0	10,0	745,3	268,7	112,18
Nach Zul. v. H (trocken)	348,7	10,6	744,8	163,9	195,00
Nach Verpuffung (feucht)	282,4	10,2	743,3	230,2	137,15

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	0,23
CH_4	89,61
O	0,55
N	9,61
	100,00

Die letzte der von mir untersuchten englischen Kohlen trug folgende Bezeichnung:

Sample of Upper or Harvey Seam Emily Vil., Woodhouse close Colliery, 25 fathoms from surface.

Der District, dem sie angehörte, war nicht angegeben. Ausgezeichnet schieferige Kohle.

100 Grm. gaben 84,0 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(8)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	146,1	9,9	752,0	7,9	103,63
N. Abs. der CO_2 (trocken)	138,5	10,9	752,4	15,6	98,13
N. Abs. der O (trocken)	140,3	12,5	741,8	13,5	97,48
Angew. Volumen (feucht)	81,7	12,3	741,1	431,6	23,36
Nach Zul. v. Lufft (feucht)	260,5	12,3	740,9	252,3	119,33
Nach Zul. von O (feucht)	313,6	12,3	741,0	199,2	159,38
Nach Verpuffung (feucht)	282,4	11,8	737,1	230,3	134,41
N. Abs. der CO_2 (trocken)	262,3	11,7	736,3	250,2	122,10
Nach Zul. von H (trocken)	399,1	11,0	741,7	114,0	240,82
Nach Verpuffung (feucht)	280,4	10,6	741,9	233,2	134,75

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	5,31
CH_4	50,01
O	0,63
N	44,05
	100,00

In der folgenden Tabelle sind die analytischen Resultate übersichtlich zusammengestellt:

Nr. d. Analyse.	District.	CO_2	CH_4	O	N	100 Grm. lieferten Gas Cc.
(1)	Newcastle	5,55	6,52	2,28	85,65	25,2
(2)	Newcastle	8,54	26,54	2,95	61,97	30,7
(3)	Newcastle-Durham	20,86	—	4,83	74,31	27,0
(4)	Newcastle-Durham	16,51	Spur	5,65	77,84	24,4
(5)	Durham	0,34	85,80	Spur	13,86	91,2
(6)	Durham	1,15	84,04	0,19	14,62	238,0
(7)	Durham	0,23	89,61	0,55	9,61	211,2
(8)	Unbekannt	5,31	50,01	0,63	44,05	84,0

Die untersuchten Gase aus englischen Kohlen zeigen also keine unerwarteten Eigenthümlichkeiten. Dieselben enthielten keinen durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheil. Von verbrennlichen Gasen fand sich nur Grubengas vor, welches in sehr wechselnden Mengen auftrat; der Unterschied nach den drei Bezirken ist auffallend. Während die Durham-Kohlen ein an Grubengas sehr reiches Gas enthalten (welches in seiner Zusammensetzung einigen von Playfair untersuchten Gasen sehr nahe kommt), sinkt bei den Newcastler Kohlen der Grubengasgehalt rapid und verschwindet bei denen des Newcastle-Durham-Districtes vollständig.

In naher Beziehung zu dem Gehalt an Grubengas scheint die eingeschlossene Gasmenge zu stehen. Die gasreichsten Kohlen sind die des Durham-Districts und deren Gase enthalten auch das meiste Grubengas. Die zuletzt angeführte Kohle (Analyse 8), welche der Zusammensetzung ihres Gases nach zwischen den Durham- und Newcastle-Kohlen steht, enthält auch eine entsprechende Gasmenge. Die Kohlen aus den Districten Newcastle und Newcastle-Durham sind in Bezug auf Gasgehalt wenig verschieden, wenn auch eine Steigerung desselben bei Kohle (2), deren Gas 26,54 Proc. Grubengas aufweist, zu bemerken ist.

Dass diese Regelmässigkeit nicht allgemein zutrifft, ergiebt sich aus meinen früheren Untersuchungen Zwickauer und Westphälischer Kohlen. Die Beziehungen zwischen Menge und Natur der eingeschlossenen Gase werden jedenfalls durch so mannigfaltige Umstände bedingt, wie Druck und Temperatur, denen die Kohlen im Innern der Erde ausgesetzt sind, Gehalt an Schwefelkies etc., dass nur ein gründliches Studium der localen Verhältnisse zur weitern Aufklärung dieser Fragen beitragen kann.

Ueberraschend gross ist der Gasgehalt der Durham-Kohlen (6 und 7); dieselben sind sehr dicht und hart. Nimmt man ihr specifisches Gewicht zu 1,3 an (nach Playfair und De la Beche schwankt das specifische Gewicht englischer Kohlen zwischen 1,25 und 1,35), so kommt den eingeschlossenen Gasen unter gewöhnlichem Druck ein etwa dreifaches Volumen zu. Jedenfalls sind dieselben in Hohlräumen von ausserordentlicher Kleinheit unter sehr bedeutendem Druck eingeschlossen.

So viel geht mit Gewissheit aus den angestellten Versuchen hervor, dass die Menge des in den Durham-Kohlen eingeschlossenen Gases und sein Reichthum an Grubengas zur Entstehung schlagender Wetter beitragen werden. Die Kohlen aus den anderen Districten machen in dieser Hinsicht einen ungefährlichen Eindruck. Leider bin ich nicht im Besitz statistischer Nachrichten über Verbreitung und Häufigkeit schlagender Wetter in den drei Bezirken.

Im Allgemeinen zeigt sich mit Zunahme der Kohlensäure eine Abnahme des Grubengases und umgekehrt. Das Gas aus Kohle 1 macht eine Ausnahme von dieser sonst durchgängigen Regelmässigkeit; dasselbe müsste eine grössere Menge Kohlensäure enthalten. Die an Grubengas reichsten Kohlen (5, 6 und 7) sind die an Kohlensäure ärmsten und umgekehrt (Kohlen 3 und 4).

Was endlich das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff betrifft, so ist in derselben Weise, wie ich früher gezeigt habe, ein Zurücktreten des Sauerstoffs und Ueberwiegen des Stickstoffs zu bemerken, sei es nun, dass der Stickstoff theilweise bei der Bildung der Kohlen eingeschlossen wurde, oder dass er später hinzugetretener atmosphärischer Luft angehörte, deren Sauerstoff zum grössten Theil von der Kohle zur Oxydation verbraucht ist.

LXXXIV.

Nachtrag zu den früheren Versuchen über Zwickauer Kohlen.

Von Dr. Ernst von Meyer.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 416; 1872.)

In engem Anschluss an meine früheren Untersuchungen (siehe Seite 577) theile ich noch einige Versuche mit, welche ich mit Zwickauer Kohlen angestellt habe, um die Veränderungen, denen die eingeschlossenen Gase beim längeren Erwärmen der Kohlen unterliegen, kennen zu lernen. Ich wollte die Frage zu entscheiden suchen, ob bei einer Temperatur von etwa 50°, welche in tieferen Flötzen herrscht, der Zersetzungsprocess der Kohlen fortschreitet, und auf Kosten derselben Neubildung von Gasen stattfindet, oder ob und in welcher Weise die vorhandenen Gase verdrängt werden.

Zu diesen Versuchen, welche vorläufig leider unvollständig bleiben müssen, wählte ich Kohlen, deren Gase durch ihre Zusammensetzung ein besonderes Interesse darboten, und zwar prüfte ich zunächst die Zwickauer Kohle II. (s. Seite 578), (Schichtenkohle, 5 Jahre lang dem Wetterstrome ausgesetzt), deren Gase ich zu wiederholten Malen analysirt hatte. Die damals erhaltenen Zahlen waren folgende (s. Seite 579):

Kohle II.	CO_2	O	N	CH_4	C_2H_6	Durch Schwefelsäure abs.
a. Zuerst gesammeltes Gas	16,70	4,90	55,15	3,17	18,61	1,47
b. Gas eine Woche später aufgefangen	11,40	3,80	60,98	3,44	18,88	1,50
c. 2 Wochen nach b. gesammelt	12,10	1,10	65,16	3,19	16,85	1,60

Der Gehalt an verbrennlichen Bestandtheilen hatte sich innerhalb einiger Wochen nur wenig geändert. Die Kohlen hatten seitdem 3 bis 4 Monate an einem kühlen und trocknen Orte gelegen. Von dem jetzt aufgesammelten Gase wurden folgende Analysen ausgeführt:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	145,2	10,0	741,8	15,3	100,47
N. Abs. der CO_2 (trocken)	127,4	8,4	743,0	35,0	87,51
Nach Abs. von O (trocken)	123,4	7,7	746,7	39,0	84,93

I. Vor Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	76,4	9,0	746,4	478,7	19,17
N. Zul. von Luft (feucht)	196,8	9,1	747,8	357,6	72,68
Nach Zul. von O (feucht)	254,7	9,1	732,7	299,4	104,68
Nach Verpuffung (feucht)	231,8	9,2	733,0	322,5	90,10
N. Abs. der CO_2 (trocken)	206,3	9,2	740,8	348,1	78,38
Nach Zul. von H (trocken)	322,4	9,6	742,0	232,6	158,65
Nach Verpuffung (feucht)	228,6	9,7	742,0	326,9	89,65

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trocken)	94,4	8,5	748,0	81,4	60,75
Nach Absorption (trocken)	95,3	8,4	740,8	80,9	60,73

II. Nach Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	106,5	9,9	742,8	448,3	29,35
Nach Zul. v. Luft (feucht)	238,5	9,9	742,9	315,9	96,19
Nach Zul. von O (feucht)	302,3	9,8	743,0	251,9	140,69
Nach Verpuffung (feucht)	271,5	9,7	743,2	283,0	118,30
N. Abs. der CO_2 (trocken)	239,9	9,3	750,8	314,7	101,17
Nach Zul. v. H (trocken)	380,2	9,9	751,1	173,7	211,85
Nach Verpuffung (feucht)	281,8	10,0	751,0	272,8	127,50

Das Gas hat nach den Analysen folgende procentische Zusammensetzung:

		I.	II.
CO_2	12,91	—	—
O	2,57	—	—
N	—	57,56	58,11
Kohlenwasserstoffe ($CH_4 + C_2H_6$)	—	26,96	26,41
Durch Schwefelsäure absorbirt	—	—	—

Den gefundenen Zahlen entspricht am besten die Annahme, das Gas habe 4,06 Proc. CH_4 und 22,62 Proc. C_2H_6, zusammen 26,68 Proc. (Mittel aus den gefundenen Werthen) enthalten. Der berechneten Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{1,84}\,H_{5,69}$; aus Analyse I. wird $C_{1,91}\,H_{5,53}$, aus II. $C_{1,87}\,H_{5,76}$ erhalten. Die folgende Zusammenstellung zeigt noch deutlicher die Uebereinstimmung:

I. Berechnet	I. Gef.	II. Berechnet	II. Gef.
6,05 (0,92 CH_4 + 5,13 C_2H_6)	6,12	9,27 (7,86 C_2H_6 + 1,41 CH_4)	9,17
11,18 CO_2	11,72	17,13 CO_2	17,13
14,66 Contraction	14,58	22,47 Contraction	22,39
19,80 gebrauchter O	20,18	30,35 gebr. O	30,35

Man erkennt aus diesen Analysen bei Vergleich mit den auf Seite 639 zusammengestellten, dass Kohlen desselben Flötzes in den eingeschlossenen Gasen Verschiedenheiten zeigen. Die Zunahme an leichten Kohlenwasserstoffen ist wohl nur relativ; das Verhältniss von Grubengas zu Aethylwasserstoff ist wesentlich dasselbe geblieben. Dagegen ist bemerkenswerth, dass kein durch Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoff nachzuweisen war; bisher wurde ein solcher stets als constanter Begleiter des Aethylwasserstoffs beobachtet. Leider genügte die Menge des Gases nicht, um eine nochmalige Absorption mit Schwefelsäure vorzunehmen und sodann eine weitere Analyse auszuführen.

Von denselben Kohlen wurde fast gleichzeitig eine Portion in nussgrossen Stücken 2 Tage lang auf 45° bei ungehindertem Luftzutritt erwärmt, und dann sofort auf die gewöhnliche Weise behandelt, um die Gase zu gewinnen. Die Entwickelung derselben geschah nicht merklich langsamer, als bei den nicht erwärmten Kohlen beobachtet war.

Die Analyse I. wurde vor Absorption mit Schwefelsäure, II. und III. nach derselben ausgeführt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	148,5	13,7	742,4	70,9	93,30
N. Abs. der CO_2 (trocken)	133,6	14,9	744,0	86,0	83,38
Nach Abs. v. O (trocken)	129,8	13,8	741,7	90,2	80,37

I.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	88,9	14,6	742,1	467,6	22,12
Nach Zul. von O (feucht)	155,2	14,7	742,3	401,0	48,42
Nach Verpuffung (feucht)	138,1	14,5	742,3	418,4	40,87
N. Abs. der CO_2 (trocken)	116,9	13,6	746,3	439,6	34,15

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trocken)	62,4	13,8	748,9	100,3	38,53
N. Absorption (trocken)	61,3	13,8	751,0	103,2	37,80

II.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	70,2	13,5	757,1	484,2	17,49
Nach Zul. von O (feucht)	130,2	13,4	757,0	422,8	40,06
Nach Verpuffung (feucht)	118,2	13,3	757,5	435,1	35,05
N. Abs. der CO_2 (trocken)	104,05	12,3	760,2	449,4	30,95
Nach Zul. von H (trocken)	263,6	12,2	760,6	289,9	119,00
Nach Verpuffung (feucht)	193,6	12,2	760,6	359,0	72,64

III.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	68,7	12,5	754,5	486,9	16,87
Nach Zul. von O (feucht)	128,5	12,7	753,9	426,2	38,90
Nach Verpuffung (feucht)	117,45	12,3	751,1	437,3	34,07
N. Abs. von CO_2 (trocken)	106,2	11,6	745,2	449,0	30,18
Nach Zul. von H (trocken)	264,6	11,9	744,2	289,9	115,20
Nach Verpuffung (feucht)	194,0	12,0	744,1	360,5	69,34

Die in II. und III. erhaltenen Werthe stimmen recht gut für Aethylwasserstoff, so dass das Gas folgende Zusammensetzung besitzt:

		I.	II.
CO_2	10,65	—	—
O	3,20	—	—
N	—	74,85	74,59
C_2H_6	—	9,67	9,93
Durch Schwefels. absorb.	1,63	—	—

Bei der folgenden Zusammenstellung ist die in Analyse II. gefundene Procentzahl (9,67 Proc. C_2H_6) der Berechnung zu Grunde gelegt:

II.		III.	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2,0 C_2H_6	2,00	1,93 C_2H_6	1,98
4,0 CO_2	4,10	3,86 CO_2	3,89
5,0 Contraction	5,01	4,82 Contraction	4,83
7,0 verbr. O	7,11	6,75 O	6,74

Berechnet man II. und III. auf I., so findet man Differenzen, welche durch den schweren Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n}$ veranlasst sind; die erhaltenen Zahlen kommen den für Butylen berechneten am nächsten:

Berechnet	Gefunden	
In 22,12 Vol.	Nach II.	Nach III.
0,41 C_4H_8	0,41	0,41
1,64 CO_2	1,63	1,70
1,23 Contraction	1,34	1,34

Die Uebereinstimmung der Analysen II. und III. ist trotz der kleinen für die Berechnung zu benutzenden Werthe so befriedigend, dass man zu dem Schluss berechtigt ist, der in dem Gase nach dem Erwärmen übrig gebliebene brennbare Bestandtheil sei Aethylwasserstoff; das Grubengas ist demnach verschwunden. Ich erinnere an die von mir ausgeführten Analysen der Gase, welche in der Zwickauer Kohle VI. eingeschlossen waren (s. S. 589); in denselben nahm der Grubengasgehalt durch längeres Liegen allmählich bis zum Verschwinden ab, während Aethylwasserstoff übrig blieb. Diese Kohle mag wohl durch ihre Structur — sie war nicht so dicht und hart wie Kohle II. — die Verwitterung besonders erleichtert haben. Durch die erhöhte Temperatur wurde also in kurzer Zeit eine ähnliche Veränderung bei Kohle II. erzielt, wie bei Kohle VI. Ich glaubte zur Erklärung der an Kohle VI. gemachten Beobachtungen eine räumliche Trennung von Grubengas und Aethylwasserstoff voraussetzen zu müssen (s. S. 609); weit einfacher dürfte die Annahme sein, dass durch Diffusion das Grubengas leichter entfernt wurde, als Aethylwasserstoff.

Bei einem Versuche, welcher mit einer anderen Zwickauer Kohle (aus dem Wilhelmsschacht, Angabe des Flötzes fehlt) ausgeführt wurde, erwies sich diese Methode der Untersuchung von Kohlen vor und nach Erwärmung ebenfalls geeignet zur Aufklärung der näheren Bestandtheile des eingeschlossenen Gases.

Diese Kohle war sehr dicht und hart, von glänzendem, muschligem Bruch.

100 Grm. lieferten 32 Cc. Gas (bei 15°).

Analyse des Gases aus nicht erwärmter Kohle.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	155,9	13,8	742,0	5,5	107,56
N. Abs. der CO_2 (trocken)	148,5	13,8	741,7	12,9	103,02
Nach Abs. von O (trocken)	148,9	14,3	740,9	12,5	103,09

I. Vor Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	85,15	14,8	740,3	427,7	24,26
Nach Zul. v. Luft (feucht)	263,5	14,8	740,4	248,2	119,91
Nach Zul. von O (feucht)	323,9	14,9	740,2	187,5	165,89
Nach Verpuffung (feucht)	294,2	14,5	740,0	217,2	142,62
N. Abs. der CO_2 (trocken)	268,4	14,2	742,6	243,3	127,39

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trocken)	105,3	14,1	748,0	56,3	69,26
Nach Absorption (trocken)	102,7	12,7	755,6	59,0	68,42

II. Nach Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	75,9	13,5	757,0	437,3	22,29
Nach Zul. v. Luft (feucht)	286,35	13,5	757,1	227,2	141,43
Nach Zul. von O (feucht)	316,65	13,3	757,0	197,2	165,56
Nach Verpuffung (feucht)	290,2	13,2	757,5	223,8	144,80
N. Abs. der CO_2 (trocken)	267,6	12,3	760,2	246,6	131,52
Nach Zul. v. H (trocken)	352,9	12,2	760,6	160,8	202,62
Nach Verpuffung (feucht)	269,3	12,2	760,6	244,9	130,21

III. Dasselbe Gas wie II.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	89,95	11,5	754,9	421,0	27,95
Nach Zul. v. Luft (feucht)	312,5	11,7	755,3	197,4	164,14
Nach Zul. von O (feucht)	353,5	11,8	755,6	156,4	199,55
Nach Verpuffung (feucht)	322,7	11,5	758,0	187,7	173,50
N. Abs. der CO_2 (trocken)	298,5	11,2	759,1	211,1	157,14
Nach Zul. v. H (trocken)	471,9	12,2	758,4	37,2	325,79
Nach Verpuffung (feucht)	382,0	12,0	758,3	126,6	227,31

Die allgemeine procentische Zusammensetzung des Gases ist nach diesen Analysen folgende:

		II.	III.
CO_2	4,22	—	—
O	—	—	—
N	—	63,78	64,12
Leichte Kohlenwasserstoffe	—	38,84	38,50
Durch Schwefelsäure absorb.	1,18	—	—

Was den durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheil betrifft, so erhält man durch Berechnung von Analyse I. nach II. und III. Werthe, welche auf Butylen hinweisen.

Berechnet	Gefunden	
In 24,26 Vol.	Nach II.	Nach III.
0,30 C_4H_8	0,30	0,30
1,20 CO_2	1,20	1,21
0,90 Contraction	0,70	0,87

Die in II. und III. gefundenen Zahlen stimmen, vorausgesetzt, dass das Gas nur Grubengas und Aethylwasserstoff enthält, am besten auf 16,98 Proc. C_2H_6 und 22,07 Proc. CH_4, zusammen 39,05 Proc.

II.		III.	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
9,25 Vol.	9,15	11,59 Vol.	11,37
13,25 CO_2	13,08	16,60 CO_2	16,36
20,50 Contr.	20,96	25,68 Contr	26,05
24,50 O	24,89	30,69 verbr. O	31,04

Aus den weiter unten mitgetheilten Analysen geht nun mit Sicherheit hervor, dass in den Gasen dieser Kohle ein höheres Glied der Reihe $C_n H_{(2n+2)}$ enthalten ist. Sobald mehr als zwei Kohlenwasserstoffe in einem Gase sich finden, genügt die eudiometrische Analyse zur Feststellung der einzelnen Bestandtheile nicht mehr; dieselben können bekanntlich sehr verschiedene Werthe haben und dennoch dieselben analytischen Resultate liefern.

Die eben angedeuteten Analysen wurden mit Gasen ausgeführt, welche derselben Kohle entlockt waren, nachdem dieselben 24 Stunden lang constant auf 50⁰ erwärmt gewesen war. Die Gasentwickelung war merklich schwächer, als die vor Erwärmung beobachtete.

Analyse des Gases:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	160,5	11,0	744,5	70,2	102,52
N. Abs. der CO_2 (trocken)	136,2	10,7	754,8	94,6	86,53
Nach Abs. mit Schwefelsäure (trocken)	133,4	10,8	759,1	98,8	84,74
Angew. Vol. (trocken) . .	119,2	11,7	759,2	92,8	76,17
Nach Abs. von O (trocken)	115,6	11,8	758,1	96,5	73,31

I.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	103,8	12,2	757,4	450,4	29,45
Nach Zul. von O (feucht)	183,4	12,0	757,1	370,2	66,13
Nach Verpuffung (feucht)	170,35	12,2	756,8	383,2	59,20
N. Abs. der CO_2 (trocken)	157,05	12,5	750,0	396,5	53,08
Nach Zul. von H (trocken)	374,5	13,1	750,9	178,2	204,66
Nach Verpuffung (feucht)	282,25	12,7	752,5	271,0	126,93

II.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	87,75	12,2	757,4	422,8	27,22
Nach Zul. von O (feucht)	157,8	12,0	757,1	352,2	59,62
Nach Verpuffung (feucht)	145,75	12,2	756,8	364,5	53,25
N. Abs. der CO_2 (trocken)	132,9	12,5	751,2	377,3	47,52
Nach Zul. von H (trocken)	337,5	13,1	750,9	172,0	186,47
Nach Verpuffung (feucht)	255,7	12,7	752,5	254,1	119,12

Aus I. und II. ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass Propylwasserstoff oder ein höheres Glied der Reihe $C_n H_{(2n+2)}$ in dem Gase ent-

halten ist; nimmt man die Gegenwart von Propyl- und Aethylwasserstoff an, so berechnet sich 4,39 Proc. C_3H_8 und 2,04 Proc. C_2H_6:

I. Berechnet	I. Gefunden	II. Berechnet	II. Gefunden
2,37 {1,62 C_3H_8 + 0,75 C_2H_6}	2,28	2,20 {1,50 C_3H_8 0,70 C_2H_6}	2,15
6,36 CO_2	6,12	5,90 CO_2	5,73
6,73 Contraction	6,93	6,25 Contraction	6,37
10,72 verbrauchter O	10,77	9,95 verbr. O	9,95

Procentische Zusammensetzung des Gases:

		I.	II.	Berechnet
CO_2	15,60	—	—	—
O	3,10	—	—	—
N	—	73,39	73,27	73,12
Kohlenwasserstoffe $C_nH_{(2n+2)}$	—	6,16	6,28	6,43
Durch Schwefelsäure absorb.	1,75	—	—	4,39 C_3H_8 + 2,04 C_2H_6

Es müssen mit denselben Kohlen noch weitere Versuche angestellt werden, ehe die Frage, welche näheren Bestandtheile in den Gasen anzunehmen sind, entschieden werden kann. Man würde dahin gelangen, wenn man mehrere Portionen derselben Kohle (aus einem grossen Stücke) verschieden lange Zeit einer höheren Temperatur aussetzte und dann durch die Analyse die successiven Veränderungen der Kohlenwasserstoffe in den Gasen verfolgte.

Die beiden mitgetheilten Versuche machen die Annahme wahrscheinlich, dass beim Erwärmen der Kohlen keine Neubildung, sondern einfache Verdrängung der vorhandenen Gase stattfindet. In welcher Weise bei dieser das Diffusionsgesetz zur Geltung kommt, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Ich bin leider genöthigt, diese Versuche für jetzt abzubrechen, füge aber noch die Analyse der Gase aus einer anderen Zwickauer Kohle an.

Diese Kohle, in der Structur der dem Wilhelmsschachte entnommenen ähnlich, stammt aus dem Forstschacht (Flötz nicht bekannt) und wird, sowie die des Wilhelmsschachtes, in der Leipziger Gasfabrik zur Darstellung des Leuchtgases verwandt.

100 Grm. derselben gaben 34,7 Cc. Gas (bei 15°).

Analyse des Gases:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	159,1	14,4	740,3	16,6	107,53
N. Abs. der CO_2 (trocken)	152,8	14,0	742,6	22,9	104,61
Nach Abs. von O (trocken)	152,6	14,3	742,7	22,6	104,44

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (trocken)	112,4	13,0	757,1	49,3	75,94
Nach Absorption (trocken)	111,0	11,5	760,6	50,9	75,59

Eudiometrische Bestimmung.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Volumen (feucht)	86,7	12,5	754,5	425,0	26,44
Nach Zul. v. Luft (feucht)	340,5	12,6	754,5	169,4	186,92
Nach Zul. von O (feucht)	401,0	12,7	753,9	110,1	242,51
Nach Verpuffung (feucht)	361,5	12,3	751,1	149,3	204,48
N. Abs. der CO_2 (trocken)	336,7	11,6	744,2	174,2	184,10
Nach Zul. v. H (trocken)	474,8	11,9	744,2	36,2	322,16
Nach Verpuffung (feucht)	325,6	11,1	754,7	185,3	175,10

Enthält das Gas nur Grubengas und Aethylwasserstoff, so wird folgende procentische Zusammensetzung berechnet:

	Berechnet		Gefunden
CO_2	2,71		2,71
O	0,16		0,16
N	29,39		29,82
CH_4	59,61	67,29	66,86
C_2H_6	7,68		
Durch Schwefels. absorb.	0,45		0,45
	100,00		100,00

Berechnet	Gefunden
18,40 Vol.	18,30 Vol.
($2,1\ C_2H_6 + 16,3\ CH_4$)	
20,50 CO_2	20,38
37,85 Contraction	38,03
39,95 verbr. O.	40,11

Nach meinen bisherigen Versuchen nehmen also einige Sorten von Zwickauer Kohlen durch die Zusammensetzung der in ihnen eingeschlossenen Gase eine Sonderstellung unter den aus anderen Districten von mir in dieser Richtung geprüften Kohlen ein. Es würde von besonderem Interesse sein, auch die Kohlen des Saarbrücker Beckens ins Bereich der Untersuchung zu ziehen, da bekanntlich G. Bischof[1]) in Grubengasen dieses Bezirks ölbildendes Gas nachgewiesen zu haben glaubt. Ein durch Chlor absorbirbarer Bestandtheil scheint in der That vorhanden gewesen zu sein. In den Kohlen, denen diese Grubengase entströmten, werden ohne Zweifel ähnlich zusammengesetzte Gase eingeschlossen sein. So wäre also eine Revision der Bischof'schen Untersuchungen mit den Hülfsmitteln der heutigen Gasanalyse möglich, auch wenn die Emanationen, welche Bischof analysirte, nicht mehr existiren.

Ich werde, in nicht zu langer Frist, die Versuche in dieser Richtung wieder aufnehmen.

LXXXV.

Ueber Nitrocarbol.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 427; 1872.)

(Vorläufige Mittheilung.)

Seit einer Reihe von Jahren habe ich wiederholte und mannigfach abgeänderte Versuche theils selbst angestellt, theils von meinen Schülern machen lassen in der Absicht, die der Monochloressigsäure entsprechende Nitroessigsäure darzustellen, und diese dann weiter zu untersuchen.

Da Salpetersäure jeglicher Concentration die Essigsäure nicht zu nitriren vermag, so richtete ich mein Augenmerk auf zwei andere Verbindungen, welche ein günstiges Resultat versprachen, nämlich die Malonsäure und Monochloressigsäure.

---

[1]) Edinburgh New Philosoph. Journ., 29, 309 und 30, 127.

Da Malonsäure beim Erhitzen sich so leicht in Kohlensäure und Essigsäure spaltet, so vermuthete ich, dass sie mit Salpetersäure Kohlensäure, Wasser und Nitroessigsäure geben möchte. Hr. Preibisch hat in dieser Richtung zahlreiche Versuche angestellt, und gefunden, dass die Malonsäure beim Eintragen in concentrirte Salpetersäure unter lebhafter Reaction und reichlicher Kohlensäureentwickelung rasch zersetzt wird, auch dass hierbei eine Flüssigkeit entsteht, welche mit Natronlauge sich intensiv gelb färbt, aber es hat ihm bis jetzt noch nicht gelingen wollen, die gebildete Nitroessigsäure zu isoliren und von der überschüssigen Salpetersäure zu trennen.

Bei der zweiten mit der Monochloressigsäure angestellten Versuchsreihe ging ich von der Idee aus, dass diese Säure mit salpetrigsaurem Kali sich in Chlorkalium und Nitroessigsäure umsetzen möge.

Da die freie Monochloressigsäure kein gutes Resultat gab, so habe ich das Verhalten einerseits des Monochloressigäthers und anderseits des monochloressigsauren Kalis zu wässeriger Lösung von salpetrigsaurem Kali untersucht.

Eine mässig concentrirte wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali wirkt auf Monochloressigäther in der Kälte nicht ein, aber beim Erhitzen auf 100° beginnt reichliche Gasentwickelung, welche stundenlang anhält, bis zuletzt der Aether consumirt ist. Dieses Gas besteht hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickoxyd, und enthält ausserdem noch eine riechende brennbare flüchtige Substanz beigemengt, welche, wenn man in die Mündung eines mit jenem Gasgemisch über Wasser gefüllten Cylinders einen brennenden Spahn taucht, mit schwacher gelblich weisser fahler Flamme brennt.

Die Salzlösung setzt nach dem Eindampfen reichliche Mengen von Chlorkalium und Salpeter ab; und aus der an Oxalsäure ziemlich reichen Mutterlauge gewinnt man durch Behandlung mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein in schönen weissen Blättern krystallisirendes Salz, welches A. Steiner im vorletzten (achten) Heft der Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft als ätheroxalsaures Kali beschrieben hat.

Da Steiner mir mit der Veröffentlichung dieser Versuche zuvorgekommen ist, so beschränke ich mich auf vorstehende kurze Relation, und werde in eben dieser Richtung nicht weiter fortarbeiten.

Ganz anders verläuft die Zersetzung der Monochloressigsäure, wenn man ihr Kalisalz in wässeriger Lösung mit salpetrigsaurer Kalilösung vermischt und erhitzt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und unter reichlicher Gasentwickelung zuletzt braun.

Ich vermuthe, dass die im ersten Stadium der Reaction entstandene gelbe Salzlösung nitroessigsaures Kali enthält, und stütze

mich dabei hauptsächlich auf das Ergebniss der weiteren Reaction. Mit dem Eintreten der Gasentwickelung (Kohlensäure) destillirt nämlich ein in Wasser untersinkendes Oel über von nicht besonders angenehmen ätherischem Geruch, dessen Menge um so beträchtlicher wird, je concentrirter die Lösungen von monochloressigsaurem und salpetrigsaurem Kali genommen werden.

Dieses Oel ist einigermaassen in Wasser löslich; mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, siedet es constant bei 101°. Es brennt mit gelblich weisser fahler Flamme, enthält kein Chlor. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

0,5495 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,396 Grm. CO_2 und 0,249 Grm. H_2O = 19,6 Proc. C und 5,0 Proc. H.

0,940 Grm. lieferten 101 Cc. Stickgas, bei 21° und 751 Mm. Barometerdruck gemessen = 23,2 Proc. N.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung: CH_3NO_2.

	Berechnet		Gefunden
C	12	19,7	19,6
H_3	3	4,9	5,0
N	14	23,0	23,2
O_2	32	52,4	—
	61	100,0	

Obige Verbindung ist demnach mit dem salpetrigsauren Methyloxyd isomer, und ohne Zweifel nitrirtes Grubengas, „Nitrocarbol“ [1]). Sie unterscheidet sich vom salpetrigsauren Methyloxyd so sehr, dass kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden aufzufinden ist. Sie wird u. A. von Kalilauge gelöst, und nachher durch Säuren nicht wieder ausgeschieden. Beim Stehen oder Erwärmen färbt sich die alkalische Lösung gelb, zuletzt tief dunkel und entwickelt beim Kochen reichlich Ammoniak. Aehnlich verhält sie sich gegen Barytwasser. Auch von Ammoniak wird sie aufgenommen, und erzeugt damit eine neue Substanz, welche beim langsamen Verdunsten krystallisirt. Die keinen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak haltende Lösung wird durch salpetersaures Silber eigelb gefällt. Diese gelbe Farbe geht nach wenigen Augenblicken in Schwarz über,

[1]) Ich habe bereits in meiner Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe“ Seite 154 vorgeschlagen, das Grubengas „Carbol“ zu nennen, um die mancherlei Derivate desselben kurz bezeichnen zu können. Obige Verbindung wird demnach „Nitrocarbol“ heissen.

wahrscheinlich in Folge von Reduction zu metallischem Silber. Ueber jenes und das sonstige interessante Verhalten derselben werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Noch sei hier bemerkt, dass das Nitrocarbol die Elemente von 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Kohlensäure $= H_3N + CO_2$ oder auch von Carbaminsäurehydrat $= CO\begin{cases} H_2N \\ OH \end{cases}$ enthält; möglich, dass unter günstigen Umständen seine Bestandtheile eine Umsetzung in dieser Richtung erfahren, und dass z. B. das Nitrocarbol mit Ammoniak geradezu Harnstoff und Wasser liefert:

$$CH_3NO_2 + H_3N = \left.\begin{matrix} COH_2N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + H_2O$$

Die Bildung des Nitrocarbols ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass monochloressigsaures und salpetrigsaures Kali im ersten Stadium der Reaction sich in Chlorkalium und nitroessigsaures Kali umwandeln, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{(CH_2Cl)COOK}_{\text{Chloressigsaures Kali}} + NOOK = KCl + \underbrace{(CH_2NO_2)COOK}_{\text{Nitroessigsaures Kali}}$$

und dass das, wie es scheint, sehr unbeständige nitroessigsaure Kali sich gleich weiter mit Wasser in Nitrocarbol und saures kohlensaures Kali zersetzt:

$$\underbrace{(CH_2NO_2)COOK}_{\text{Nitroessigsaures Kali}} + H_2O = \underbrace{CH_3NO_2}_{\text{Nitrocarbol}} + CO\begin{cases} OK \\ OH \end{cases}$$

Die Ausbeute von Nitrocarbol ist ausserordentlich ergiebig. Ich habe gleich bei den ersten Versuchen mehr als die Hälfte der berechneten Menge erhalten.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die Nitroessigsäure selbst zu isoliren. Die in dieser Absicht angestellten Versuche scheinen ein günstiges Resultat geben zu wollen.

Gerade im Begriffe, obige Notizen niederzuschreiben, bekam ich das vor wenigen Tagen ausgegebene Heft 9 der Berliner chemischen Berichte zu Gesicht, worin Victor Meyer und G. Stüber über die Nitroverbindungen der Fettreihe berichten.

Diese schöne Arbeit hat mir grosse Freude gemacht, denn offenbar ist das von jenen durch Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigsaures Silber erhaltene flüchtige ölartige Product, welches sie Nitroäthan nennen, die dem Nitrocarbol nächst homologe Verbindung, nämlich Methylnitrocarbol:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ NO_2 \end{matrix}\right\} C = (CH_3)NO_2 \qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \\ NO_2 \end{matrix}\right\} C = (C_2H_5)NO_2$$

Nitrocarbol (Methylnitrür, Nitromethan) — Methylnitrocarbol (Aethylnitrür, Nitroäthan)

Um zu prüfen, ob Meyer's und Stüber's Nitroäthan und mein Nitrocarbol, deren Siedetemperaturen um 10° differiren, wirklich homologe Verbindungen sind, lasse ich eben grössere Mengen von Chlorpropionsäure bereiten, um aus dem Kalisalze derselben und salpetrigsaurem Kali das Methylnitrocarbol darzustellen, und dieses dann mit dem aus Jodäthyl und salpetrigsaurem Silber entstehenden Nitroäthan zu vergleichen. Auch lasse ich von einem meiner Schüler weiter versuchen, ob, wie zu erwarten steht, die beiden isomeren Chlorpropionsäuren mit salpetrigsaurem Kali verschiedene Producte liefern.

Wenn ich nach Meyer's und Stüber's Verfahren aus Jodmethyl und salpetrigsaurem Silber noch das Nitromethan darstellen lasse, so glaube ich mir damit keinen Eingriff in deren Arbeit zu Schulden kommen zu lassen, da ich damit nichts weiter beabsichtige, als mich selbst zu informiren und Gewissheit darüber zu gewinnen, ob dieses Nitromethan und mein Nitrocarbol, wie kaum zu bezweifeln, identisch sind.

Wenn die Herren Meyer und Stüber einerseits und ich anderseits die von uns betretenen beiden Wege zur Gewinnung solcher Nitroverbindungen weiter verfolgen, wie ich beabsichtige, so werden wir uns voraussichtlich mit den gleichen Resultaten noch öfter begegnen, was ich im Voraus als erfreuliches Ereigniss begrüsse.

Ich lasse eben in meinem Laboratorium die beiden Chlorpropionsäuren, die Di- und Trichloressigsäure, das Chloral, die Brombuttersäure, sodann die Brombernsteinsäuren, auch die Chlorphenole, die Chlorsalylsäure und andere Körper bezüglich ihres Verhaltens gegen salpetrigsaures Kali untersuchen.

Herr Chrustschoff hat es übernommen, Nitromethan aus salpetrigsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt, mit dem Nitrocarbol, aus salpetrigsaurem und monochloressigsaurem Kali bereitet, zu vergleichen, und sodann das Verhalten der aus Milchsäure gewonnenen Chlorpropionsäure gegen salpetrigsaures Kali zu studiren; Herr Saytzeff wird in gleichem Sinne die aus Glycerinsäure entstehende isomere Chlorpropionsäure untersuchen; Herr Groll will das Verhalten der Brombernsteinsäuren gegen salpetrigsaures Kali

prüfen; Herr Preibisch hat sich grosse Mengen von Nitrocarbol dargestellt, um dessen chemisches Verhalten vielseitig zu studiren; Herr Dr. A. Keil prüft das Verhalten des dichlor- und trichloressigsauren Kalis gegen salpetrigsaures Kali; ich selbst bemühe mich, die Nitroessigsäure zu gewinnen.

LXXXVI.

Bemerkungen zu Wurtz's Abhandlung über einen Aldehydalkohol.

Von H. Kolbe.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 465; 1872.)

Nicht der pikante Titel „Ueber einen Aldehydalkohol", sondern der sachliche Inhalt hat mich bewogen, dieselbe in getreuer Uebersetzung im Journal für prakt. Chemie [2] 5, 457 wiederzugeben.

Wurtz hat unsere Kenntnisse des zwar schon viel und vielseitig untersuchten, aber immer noch mangelhaft gekannten Aldehyds des Aethylalkohols durch die interessante Beobachtung bereichert, dass dieses Aldehyd unter dem Einflusse der Salzsäure sich in eine neue polymere Substanz verwandelt, welche er Aldol nennt, und als einen Aldehydalkohol bezeichnet.

Was bedeutet „Aldehydalkohol"? Wurtz lässt uns darüber nicht in Zweifel, denn er sagt, dass dieses Aldol den Charakter sowohl eines Aldehyds wie eines Alkohols besitzt.

Wenn die Sache sich wirklich so verhielte, so wäre das Aldol jedenfalls eine der interessantesten organischen Verbindungen, welche seit Decennien entdeckt worden sind. In Wirklichkeit ist das Wort Aldehydalkohol und die gegebene Interpretation nichts als eine Phrase, die momentan überrascht, bei genauerer Betrachtung aber in Dunst zergeht.

Welche Ansprüche müssen wir an eine Substanz machen, welche den Charakter, also doch auch wohl die Eigenschaften eines Aldehyds haben soll? Ich meine, wir dürfen von einem solchen Körper

erwarten, dass er durch geeignete Oxydationsmittel in die dem Aldehyd zugehörende Säure sich verwandelt, oder wie die meisten Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen eingeht, oder vielleicht mit nascirendem Wasserstoff den zugehörenden Alkohol liefert etc.

Man findet in Wurtz's Abhandlung keine Andeutung davon, dass sein Aldehydalkohol eine jener Eigenschaften besitzt. Es genügt ihm, gefunden zu haben, dass das Aldol ammoniakalische Silberlösung reducirt und damit einen schönen Silberspiegel erzeugt, um dasselbe zu einem Aldehyd zu stempeln, um zu beweisen, dass das Aldol „unzweifelhaft“ den Charakter eines Aldehyds habe.

Sehen wir zu, wie es sich mit der nach Wurtz's ebenfalls „unzweideutigen“ Charakterisirung des Aldols als Alkohol verhält.

Wenn man unter Alkoholen (in specie den normalen primären) Verbindungen versteht, welche leicht einen Austausch der Elemente von Hydroxyl durch Haloide gestatten, welche durch Oxydation Aldehyde und die zugehörenden Säuren liefern, welche mit mehrbasischen Säuren Aethersäuren, wie Aetherschwefelsäure, geben, welche die Substituirung eines Wasserstoffatoms durch Kalium oder Natrium unter Wasserstoffentwickelung gestatten etc., so hat das Aldol, wenigstens so weit Wurtz's Untersuchung desselben reicht, von allen diesen wirklich charakteristischen Eigenschaften der Alkohole nicht eine. Dennoch behauptet Wurtz, dass es den Charakter eines Alkohols besitzt, aus dem einzigen Grunde, weil es bei Behandlung mit Eisessig zwei Verbindungen liefert, welche 1 resp. 2 Atome Acetyl an Stelle von eben so vielen Wasserstoffatomen des Aldols enthalten.

Was würde Wurtz und was würden die Chemiker überhaupt sagen, wenn ich sie mit der Mittheilung überraschte, dass wir solche Aldehydalkohole schon längst kennen? Ich erinnere daran, dass u. A. das Brenzcatechin eben so, vielleicht noch intensiver reducirend wirkt, wie das Aldol und dabei auch von den charakteristischen Eigenschaften der Alkohole in Wurtz's Sinne, eben so viel besitzt als das Aldol.

Würde man zu der Behauptung, das Brenzcatechin gehöre dem von Wurtz erfundenen neuen Typus der Aldehydalkohole an, nicht bedenklich den Kopf schütteln, und nicht mit Recht mir Unklarheit und Verwirrung der chemischen Begriffe vorwerfen?

Mancher erblickt einen Triumph der sogenannten modernen Chemie darin, dass man nur noch wenig thatsächlichen Materials bedarf, dass man neue Verbindungen bloss ganz oberflächlich zu untersuchen braucht, um einen, wie man glaubt, klaren Einblick in deren Structur, in die chemische Constitution derselben zu thun.

Ich habe mich darüber schon früher bei mehreren Gelegenheiten [1]) ausgesprochen und diese grösste Schwäche der sogenannten modernen Chemie beleuchtet. Wenn ich an dieser Stelle darauf zurückkomme, so veranlasst mich dazu die bedauerliche Wahrnehmung, dass ein so hervorragender Chemiker wie Wurtz auch in dem Wahne befangen zu sein scheint, das geringe thatsächliche Material, welches er über sein Aldol gesammelt hat, genüge, um damit die chemische Constitution desselben unzweifelhaft festzustellen.

Ich gebe gern zu, und halte es nicht für unwahrscheinlich, dass Wurtz's polymeres Aldehyd, sein Aldol, wirklich ein Aldehyd sei; aber ehe man eine solche Ansicht so bestimmt, so dreist proclamirt, wie Wurtz es gethan, muss man Beweise dafür liefern.

Man begreift in der That nicht, warum Wurtz nicht versucht hat, statt der Salpetersäure andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Platinmohr plus Sauerstoff, auf sein Aldol einwirken zu lassen, und zu prüfen, ob dasselbe etwa sich zu Isooxybuttersäure oxydire, man begreift nicht, weshalb er dasselbe nicht wenigstens in Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali gebracht hat.

Jeder solide Forscher, dem es nicht darum zu thun ist, etwas pikantes Neues in die Welt zu schicken, sondern dem die Erforschung der Wahrheit Freude macht, würde entweder diese und andere Versuche angestellt oder sich gehütet haben, eine unbewiesene Vermuthung als unzweifelhafte Wahrheit zu verkünden.

Aber bei der extremen sogenannten modernen Chemie ist ja das Experiment von untergeordneter Bedeutung geworden; wo Formeln reden, was bedarf es da noch weiterer Versuche? Auch bei Wurtz's Behauptung, dass das Aldol unzweifelhaft den zweifachen Charakter eines Aldehyds und eines Alkohols besitzt, hat augenscheinlich die erdachte Formel den Ausschlag gegeben.

Wurtz sagt: die Art der Entstehung des Aldols, seine Reactionen und besonders die Leichtigkeit, womit es in Crotonaldehyd und Wasser zerfällt, berechtigen zu der Annahme, dass seine Constitution durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO$$ [2]).

Er interpretirt eben diese Formel mit folgenden Worten: „Das Aldol enthält eine Aldehydgruppe und ein alkoholisches Hydroxyl",

---

[1]) Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome, S. 467, vgl. Journal für prakt. Chemie [2], 3, 127 ff. — Moden der modernen Chemie, S. 527 ff., vgl. Journal für prakt. Chemie [2], 4, 241 ff.

[2]) Dass diese Art der Auffassung noch zwei andere ähnliche Formeln zulässt, die nicht mindere Berechtigung haben, lässt Wurtz unberücksichtigt.

und fügt gleich darauf hinzu: „Es ist an dem Ende Aldehyd, in der Mitte secundärer Alkohol.“

Welch' reizende Phrase! Die moderne Chemie, welche ja auch schon die Kohlenstoffatome im Benzol schwingen lässt und zählt, wie oft sie bei diesen Schwingungen gegen einander anprallen, ist auf dem besten Wege, in phantastischen Vorstellungen und gesucht unklarer Ausdrucksweise die selige Naturphilosophie zu überbieten.

Welche Fülle neuer Ideen erschliesst uns jene Wurtz'sche Definition von „Aldehyd-Alkohol“? Die Milchsäure ist natürlich ein Säurealkohol, sie enthält in jenem Sinne am Ende Carboxyl und in der Mitte alkoholisches Hydroxyl. Die Amidosalicylsäure ist eine Alkohol-Ammoniak-Säure, da sie in der Mitte alkoholiches Hydroxyl und ammoniakalisches Amid und am Ende Carboxyl enthält etc.

Wenn zu der Classe der Aldehyd-Alkohole diejenigen Körper gehören, welche die Aldehydgruppe CHO und ein alkoholisches Hydroxyl besitzen, so hat Wurtz merkwürdiger Weise übersehen, dass das Aldol nicht das erste Glied dieses angeblich neuen Typus organischer Verbindungen ist, und dass wir dieses erste einfachste Glied längst kennen. Wer kennt nicht den Körper, welcher, um mit Wurtz zu reden, am einen Ende aus der Aldehydgruppe CHO und am anderen Ende aus alkoholischem Hydroxyl besteht: CHOOH, die Ameisensäure?

Hat das Aldol, was durch experimentelle Untersuchungen anderer Art, als die von Wurtz, erst noch zu entscheiden ist, wirklich die Zusammensetzung, welche derselbe durch die Formel ausdrückt: $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO$, welche Formel ich in folgende andere, im Wesentlichen gleichbedeutende, zurück zu übersetzen mir gestatte:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\HO\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C'\\H\end{matrix}\right\}CO$$

so ist dasselbe, um den Sinn dieser Formel in Prosa auszusprechen, nichts weiter, als das Aldehyd einer Isooxybuttersäure, also eine dem längst bekannten Salicylcäurealdehyd analoge Verbindung.

Oxybuttersäurealdehyd ist eine Jedem verständliche, nicht misszuverstehende Bezeichnung, Aldehydalkohol ein vieldeutiges unklares Wort, welches höchstens dem chemischen Schüler imponirt oder düpirt.

Warum nun das, was sich mit einer Allen verständlichen präcisen Bezeichnung ausdrücken lässt, in eine unverständliche Phrase kleiden?

Ich erinnere mich des Ausspruchs eines Naturphilosophen, dem es zu prosaisch war, den Diamant als krystallisirten Kohlenstoff zu bezeichnen, und welcher daher sagte: „Der Diamant ist zu sich selbst gekommene Kohle.“ Ich meine, das klingt nicht viel barocker, als wenn man sagt: „Das Aldol ist Aldehydalkohol.“

Sorgen wir, dass die Phrase nicht auch in der Wissenschaft Platz greift.

LXXXVII.

Ueber Kohlenoxysulfid.

Von F. Salomon.

(Journal für prakt. Chemie [2], Bd. 5, S. 476; 1872.)

Im Nachfolgenden theile ich einige Versuche mit, welche in der Absicht angestellt wurden, zu prüfen, ob die vom Prof. Kolbe ausgesprochene Vermuthung von der Existenz zweier isomerer Kohlenoxysulfide (vergl. S. 557) durch die Erfahrung unterstützt wird.

Wenn zwei verschiedene Kohlenoxysulfide existiren, so ist zu erwarten, dass dieselben bei Einwirkung auf die nämlichen Körper unter gleichen Verhältnissen verschiedene Producte liefern. So müssten aus den beiden isomeren Kohlenoxysulfiden mit alkoholischer Kalilauge voraussichtlich zwei isomere Producte entstehen, im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{(CO)S}_{\text{Kohlenoxysulfid}} + C_2H_5OK = (CO)\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} \text{ oder } (CO)\begin{matrix}SC_2H_5\\OK\end{matrix}$$

$$\underbrace{(CS)O}_{\text{Kohlenoxysulfid}} + C_2H_5OK = (CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}.$$

Dieser Voraussetzung gemäss habe ich zuerst das von Bender[1] durch Einleiten des aus Rhodankalium mit Schwefelsäure entstehenden Kohlenoxysulfids in weingeistige Kalilösung erhaltene äthyl-

[1] Ann. Chem. Pharm., 148, 138.

monosulfocarbonsaure Kali dargestellt, und dieses mit der von Debus[1]) aus Xanthogensäure durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen Verbindung verglichen, welche letztere man wohl nach der Formel $CS\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt betrachten darf:

$$\underbrace{(CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_2H_5\end{matrix}}_{\text{Xanthogensäure-äther}} + KOH = \underbrace{(CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}}_{\text{Aethylmonosulfo-carbonsaures Kali}} + \underbrace{C_2H_5SH}_{\text{Mercaptan}}$$

Hätte das aus Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure dargestellte Kohlenoxysulfid die in der Formel (CO)S sich aussprechende Zusammensetzung, d. h. wäre dasselbe die Verbindung von Schwefel mit dem Kohlensäureradical, so könnte man erwarten, dass jenes Bender'sche Salz etwa so zusammengesetzt ist, wie die Formel $(CO)\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$ aussagt.

Bender selbst hält beide Verbindungen für identisch, obgleich seine Beobachtungen über einige Reactionen der von ihm dargestellten Verbindung mit den von Debus gemachten Angaben über die aus Xanthogenäther gewonnene Substanz nicht ganz übereinstimmen.

Ich habe nun durch genau vergleichende Versuche mich überzeugt, dass beide Körper durchaus identisch und dass die Beobachtungen Bender's, so weit sie nicht mit denen von Debus zusammenfallen, richtig, letztere dagegen zu corrigiren sind. Auch die mikroskopische Untersuchung liess keine Verschiedenheiten wahrnehmen. Als ich die Lösungen der beiden Salze von gleicher Concentration mit denselben Agentien versetzte, und die Niederschläge neben einander betrachtete, konnte ich nicht den geringsten Unterschied erkennen[2]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., **75**, 128.

[2]) 1. Quecksilberchlorid, zu der wässerigen Lösung der beiden Salze gesetzt, erzeugte auf der Oberfläche eine weisse Trübung, welche beim Umrühren sofort verschwand, und erst nach weiterem Zusatz des ersteren bestehen blieb. Waren die Lösungen nicht zu verdünnt, so erstarrten dieselben beim längeren Stehen, schneller beim starken Umrühren mit einem Glasstabe zu einem Krystallbrei. Unter dem Mikroskop erwies sich die Trübung durch feine Oeltröpfchen hervorgebracht, welche beim Reiben sich in ein Aggregat concentrisch gruppirter Nadeln verwandelten.

2. Schwefelsaures Kupfer brachte gleichfalls zuerst eine durch zahlreiche Oeltröpfchen entstandene milchige Trübung hervor, welche sich beim Reiben zu einer gelben harzigen Masse vereinigten.

Auch in höherer Temperatur erleiden beide die gleiche Zersetzung; beide beginnen sich bei 170° zu färben, und zerfallen dann in Schwefeläthyl, Kohlenoxysulfid und kohlensaures Kali.

Debus, welcher das Kohlenoxysulfid noch nicht kannte, führt an, dass seine Verbindung durch verdünnte Säuren in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Alkohol und das betreffende Kalisalz zersetzt werde, während Bender diese Reaction ganz übergeht.

Meine in diesem Sinne angestellten vergleichenden Versuche haben ergeben, dass beide Verbindungen, mit verdünnter Salzsäure versetzt, sofort in Kohlenoxysulfid, Alkohol und Chlorkalium zerfallen:

$$(CS)^{OC_2H_5}_{OK} + HCl = CSO + C_2H_5OH + KCl.$$

Das bei diesem Process auftretende Kohlenoxysulfid ist, nachdem man es durch Waschen mit etwas Wasser von der Salzsäure befreit hat, völlig rein.

Wäre das Bender'sche Salz nach der Formel $CO\left\{\begin{matrix}SC_2H_5\\OK\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt, d. h. enthielte dasselbe das Kohlensäureradical CO, so dürfte man erwarten, dass es mit Salzsäure in Kohlensäure, Mercaptan und Chlorkalium zerfiele.

Daraus, dass jene beiden Salze identisch sind, folgt weiter, dass, wenn überhaupt zwei isomere Kohlenoxysulfide existiren, das durch Zersetzung des Rhodankaliums mit Schwefelsäure entstehende Kohlenoxysulfid eine solche Zusammensetzung hat, wie die Formel (CS) O ausspricht.

Es schien mir für die Entscheidung der Frage, ob zwei isomere Kohlenoxysulfide existiren, wichtig, dasselbe nach einer anderen Methode und aus anderem Material darzustellen, um sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge zu prüfen.

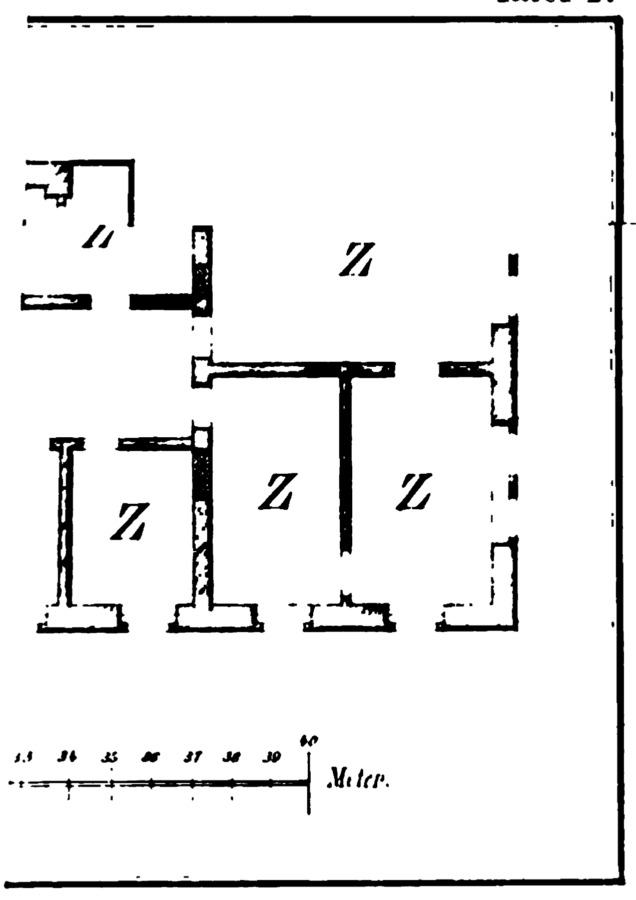
Schon Than [1]) giebt in seiner ersten Abhandlung über Kohlenoxysulfid an, dass beim Durchleiten von Kohlenoxyd und Schwefelgas durch eine schwach glühende Porcellanröhre, Kohlenoxysulfid in grosser Menge entstehe, fügt jedoch hinzu, dass man auf diese Weise sehr unreines, mit viel Kohlenoxyd vermischtes Gas erhalte, was sich durch die leichte Zerlegbarkeit des Kohlenoxysulfids in seinen Componenten bei höherer Temperatur erkläre.

Ich habe den Than'schen Versuch in der Weise abgeändert, dass ich Kohlenoxyd durch eine in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen liegende Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase leitete, in

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl., 5, 237.

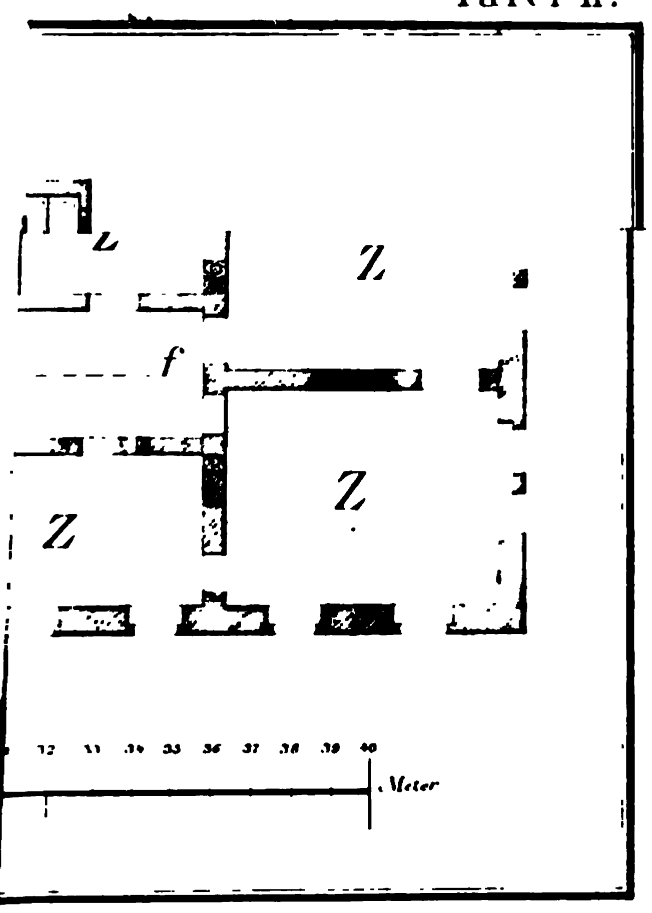


Tafel I.



AUTORENREGISTER.

Tafel II.



ERLÄUTERUNGEN DER TAFELN.

Tafel I.

A, *A'* Arbeitssäle für die Praktikanten; *A* mit 42 Arbeitsplätzen (Nr. 1 bis 42), *A'* mit 32 Arbeitsplätzen (Nr. 42 bis 74).

ii Grössere Dampfzüge.

kk Sandbäder, mit Gas geheizt.

lm Ventilationscanäle; *l* für die Zufuhr, *m* zum Aufsaugen der Luft.

nn Die nach den oberen Sälen führenden Ventilationscanäle.

B Arbeitssaal zur Ausführung grösserer chemischer Operationen mit grossen Experimentirtischen, Dampfzügen, Wasserdampfbad, Spül trog.

v ist die grosse mit der Feuerung des Dampfkessels communicirende Esse.

C Glashalle zum Experimentiren mit übel riechenden Stoffen.

D Vorn offener noch unbenutzter Raum.

E Schwefelwasserstoffzimmer.

F Arbeitszimmer für zwei Assistenten.

G Vorrathskammer.

H Garderobe.

I Waagenzimmer.

K Werkstätte mit Hobelbank und Drehbank, zugleich auch zur Ausführung organischer Elementaranalysen vorgerichtet.

L Privet.

M Treppenhaus.

N Kleines Auditorium.

O Absolut dunkles Zimmer mit Experimentirtisch und Dampfzug

PP' Wohn- und Schlafzimmer für drei Assistenten.

Q Privet.

R Einfahrt von der Strasse in die Höfe.

F Arbeitszimmer für zwei Assistenten.
G Zimmer zum Erhitzen hermetisch verschlossener Röhren in eisernen Paraffinbädern.
H Kleiner Vorrathsraum mit Oberlicht.
I Zimmer zum Evacuiren von Glasglocken und Luftpumpentellern mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe.
K Waagen- und Bibliothekzimmer.
L Raum zur Ausführung organischer Elementaranalysen mit kupfernem Sauerstoffgasometer.
M Garderobezimmer.
N Privatlaboratorium des Institutsdirectors mit verschiedenen Arbeitstischen, Dampfzügen, Wasserdampfbädern etc., auch Ventilationsvorrichtung.
O Waagen-, Sprech- und Arbeitszimmer.
P Zum Laboratorium des Directors gehörendes Experimentirzimmer, enthält zugleich eine Badevorrichtung.
Q Zu verdunkelndes Zimmer für Spectralversuche und photometrische Messungen.
R Zimmer zum Aufstellen der Theilmaschine und anderer Apparate von Metall.
S Zimmer für eudiometrische Untersuchungen
T Privet.
U Treppenhaus.
Z..Z Sieben zur Wohnung des Institutsdirectors gehörende Zimmer.
a..a Die beiden Arbeitssäle *A, A'* verbindender Gang, an beiden Enden durch Glasflügelthüren verschliessbar.
b..b Corridor im Mittelgebäude, bei *x* durch eine Glasflügelthür verschliessbar.
c Zu den Dachräumen führende Treppe.
d Mit dem Souterrain communicirender Aufzug.
e Vom Vordergebäude zu dem Laboratoriumsflügel hinaufführende Treppenstufen.
f..f Aus der Wohnung des Directors zu den Laboratoriumsräumen führender Corridor, bei *g g'* durch Thüren verschliessbar hat an beiden Enden Oberlicht.
h Zum Parterre hinabführende steinerne Treppe.





